

Université de Neuchâtel
Faculté des sciences

**ARCHITECTURES MESOMORPHES DU FERROCENE :
RECEPTEURS MULTINUCLEAIRES
ET
CHIRALITE PLANAIRE**

Thèse présentée à la faculté de sciences par

Maria Fernandez Ciurleo

Chimiste diplômée de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Architectures mésomorphes du ferrocène :
récepteurs multinucléaires et *chiralité* planaire**

de Mme Maria Fernandez Ciurleo

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse), K. Bernauer et
J.-C. Marchon (Centre d'études nucléaires, Grenoble)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 28 mai 1998

Le doyen:

F. Stoeckli

F. Stoeckli

*Je dédie ce travail
à ma mère, mon mari et ma famille
qui me donnent la force pour avancer...*

LEUR AMOUR

Merci

Ce travail a été effectué entre octobre 1994 et mai 1998 à l'Institut de Chimie de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le Prof. R. Deschenaux. Je tiens à le remercier très sincèrement de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son département sur des sujets très intéressants et de sa confiance, son enthousiasme et son appui constant dans chacune des tâches entreprises.

Je remercie Monsieur le Prof. K. Bernauer (Université de Neuchâtel) et Monsieur le Dr. J.-C. Marchon (Service de Chimie Inorganique et Biologique du C.E.A. de Grenoble) pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que membres du jury.

Je remercie très sincèrement le Dr. T. Chuard pour tout le travail effectué dans les domaines des systèmes récepteurs anisotropes et de la chiralité planaire; ainsi que pour ses conseils, aide, soutien et amitié pendant toutes ces années.

J'adresse mes remerciements au Dr. S. Diele (Université de Halle-Wittenberg) pour l'analyse aux rayons-X ainsi qu'au Dr. R. Ziessel (Institut Louis Pasteur de Strasbourg) et E. Serrano (Université de Neuchâtel) pour les mesures électrochimiques.

J'aimerais aussi remercier Gaëlle Soguel pour la contribution de son travail pratique en tant qu'apprentie laborantine. J'adresse une pensée particulière à Jérôme Bernardi qui malheureusement n'est plus parmi nous aujourd'hui.

Je désire tout particulièrement remercier mes collègues avec lesquels j'ai vécu cette période, pour leur sympathie et les bons instants passés ensemble; ainsi que pour leur encouragement dans les moments creux et à avoir fait de ces années un excellent souvenir.

Pour terminer, je remercie l'Etat de Neuchâtel de m'avoir accordé un poste d'assistante auprès de son Université.

Table des matières

1.	Introduction	1
1.1	Les cristaux liquides.....	1
1.2.	Les métallomésogènes	6
1.3.	Les cristaux liquides de coordination.....	7
1.3.1.	Les cristaux liquides discotiques.....	14
1.4.	Cristaux liquides organométalliques	21
1.4.1.	Macrocycles avec le ferrocène.....	22
1.5.	La chiralité du ferrocène	26
1.6.	Conclusion.....	27
2.	But du travail.....	28
3.	Récepteurs mésomorphes dérivés du ferrocène.....	29
3.1.	Influence de l'hétéroatome dans les systèmes macrocycliques	30
3.1.1.	Synthèse des systèmes macrocycliques avec des hétéroatomes différents et des substituants latéraux identiques.....	31
3.1.2.	Propriétés mésomorphes.....	33
3.2.	Macrocycles avec le soufre comme hétéroatome et différents dérivés ferrocéniques	36
3.2.1.	Synthèse des systèmes macrocycliques avec des dérivés ferrocéniques latéraux différents.....	36
3.2.2.	Propriétés mésomorphes.....	40
3.3.	Formation de complexes	45
3.3.1	Synthèse des complexes.....	45
3.3.2.	Mésomorphisme des complexes 39-41	46
3.4.	Discussion des résultats	47
3.4.1.	Propriétés mésomorphes.....	47
3.4.2.	Absorption UV/visible	48
3.4.3.	Analyses aux rayons-X.....	50
3.4.4.	Etudes électrochimiques des composés 36 et 40	51
3.5.	Conclusion.....	52

Table des matières

4.	Essais d'introduction du ferrocène dans des systèmes induisant des phases discotiques.....	53
4.1.	Synthèse des systèmes polyamines hexasubstitués avec du ferrocène.....	54
4.1.1.	Mésomorphisme.....	54
4.2.	Systèmes polyamines avec un dérivé ferrocénique.....	55
4.2.1.	Synthèse polyamines monoferrocéniques.....	56
4.2.2.	Propriétés mésomorphes.....	58
4.3.	Système triphénylène.....	58
4.3.1.	Synthèse des dérivés du triphénylène.....	59
4.3.2.	Mésomorphisme.....	59
4.4.	Discussion des résultats.....	60
4.5.	Conclusion.....	61
5.	Chiralité planaire du ferrocène.....	62
5.1.	Synthèse du dérivé chiral optiquement pur.....	62
5.2.	Détermination de la pureté optique.....	64
5.2.1.	Détermination de la pureté optique par chromatographie HPLC.....	66
5.2.2.	Détermination de la pureté optique par spectroscopie RMN- ¹ H.....	68
5.2.3.	Comparaison des méthodes HPLC et RMN- ¹ H.....	71
5.3.	Mesures CD, UV/visible et de polarimétrie pour le monoacide (-)- 87	71
5.4.	Synthèse du diester optiquement actif.....	74
5.5.	Mesures CD, UV/visible et de polarimétrie du diester (+)- 88	75
5.6.	Propriétés mésomorphes.....	77
5.7.	Stabilité du diester (+)- 88	77
5.8.	Conclusion.....	81
6.	Partie expérimentale.....	82
6.1.	Généralités.....	82
6.2.	Synthèses.....	87
7.	Bibliographie.....	132
	Annexes : produits synthétisés.....	136

1. INTRODUCTION

1.1 LES CRISTAUX LIQUIDES.^{1,2}

Les cristaux liquides ont été découverts en 1888 par Reinitzer,³ et sont des composés qui ont une phase intermédiaire (mésophase) entre l'état solide et l'état liquide. Ces mésophases peuvent être énantiotropes, si elles sont thermodynamiquement stables ou monotropes, si elles sont thermodynamiquement instables.

Nous savons que chaque état de la matière est différent. Cette différence est due à l'ordre de ses molécules. A l'état solide, les molécules possèdent une position et une orientation déterminée. Dans les liquides, la position et l'orientation des molécules n'existent plus. Par contre, à l'état liquide cristallin, la position des molécules n'est pas déterminée, mais elles gardent une certaine orientation. Donc, ceci veut dire que les cristaux liquides combinent certaines propriétés des solides (anisotropie optique et électrique) et des liquides (mobilité moléculaire et fluidité). Ces différentes caractéristiques ont été déterminantes pour leurs applications.

Les cristaux liquides peuvent être divisés en deux groupes :

- Les thermotropes
- Les lyotropes

Les cristaux liquides thermotropes forment des mésophases en fonction de la température (figure 1), tandis que les lyotropes dépendent de la concentration.

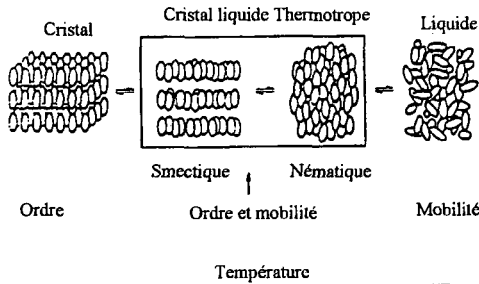


Figure 1 Comportement mésomorphe des cristaux liquides thermotropes.

Nous allons porter notre attention uniquement sur les cristaux liquides thermotropes.

La formation d'une mésophase dépend de la structure de la molécule ainsi que de ses interactions. Les forces responsables du mésomorphisme sont des forces du type

Introduction

dipôle - dipôle, des groupements polarisés (composés aromatiques, esters, nitriles,...) et d'autres interactions comme des ponts hydrogène, les transferts de charge et de la coordination d'un métal - ligand. Une autre caractéristique importante est une structure moléculaire composée au moins de deux parties différentes. Généralement, une partie rigide composée p. ex. de cycles aromatiques et une partie flexible formée par des chaînes alkyles.

Selon la structure du mésogène, les cristaux liquides thermotropes sont séparés en deux sortes :

- Calamitiques : forme allongée ou bâtonnet.
- Discotiques : forme de disque.

Les composés calamitiques selon l'organisation de la mésophase peuvent être subdivisés en :

- Nématiques (N).
- Smectiques (S).

Dans une mésophase nématique, les molécules sont alignées plus ou moins parallèlement à un axe directeur n (figure 2).

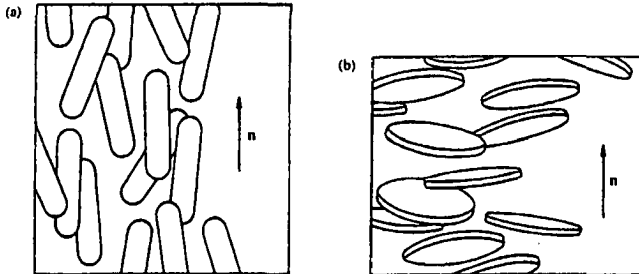
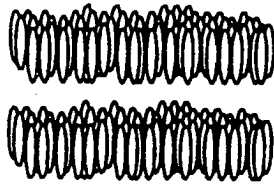


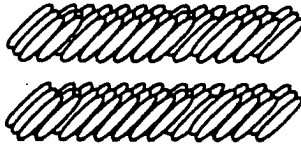
Figure 2 Représentation schématique des phases (a) N et (b) N_D .

Les phases smectiques (ou lamellaires) forment des couches de molécules soit parallèles à l'axe directeur n , smectique A (S_A) soit avec un certain angle d'inclinaison par rapport à n , smectique C (S_C) (figure 3).

Introduction



Phase Smectique A



Phase Smectique C

Figure 3 Représentation schématique d'une phase S_A et d'une phase S_C .

Nous pouvons citer d'autres types de phases plus ordonnées comme S_B (arrangement hexagonal), S_F et S_I (hexagonal et inclinés).

Les composés discotiques ont été découverts il y a une vingtaine d'années. Ce sont des composés avec un cœur généralement rigide en forme de disque avec des chaînes flexibles autour. De même que pour les composés calamitiques, nous pouvons distinguer selon leur organisation dans la mésophase deux types de phases :

- Nématique (N_D)
- Colonnaire (D)

La phase N_D a ses molécules alignées perpendiculairement à un axe directeur n (figure 2).

Lorsque ces molécules forment des couches et ont un angle par rapport à l'axe, nous avons une phase discotique lamellaire (D_L) (figure 4).

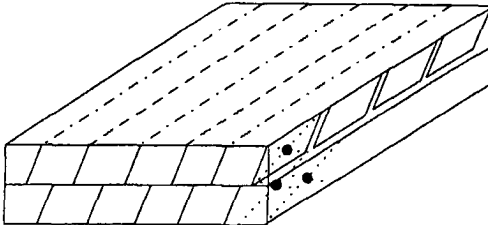


Figure 4 Représentation schématique d'une phase D_L .

Introduction

Les phases colonnaires sont caractérisées par l'ordre (o) ou désordre (d) de l'empilement moléculaire en colonnes (figure 5) et par l'arrangement selon une symétrie bidimensionnelle, qui peut être hexagonale (h, uniaxiale), rectangulaire (r, biaxiale) ou oblique (ob, biaxiale) (figure 6).

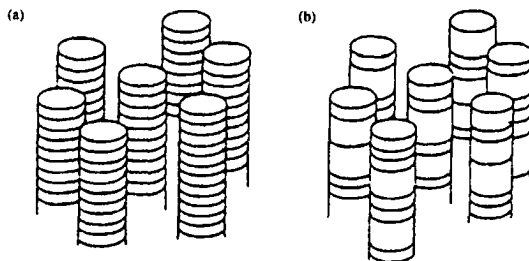


Figure 5 Arrangement des phases colonnaires (a) ordonnées et (b) désordonnées.

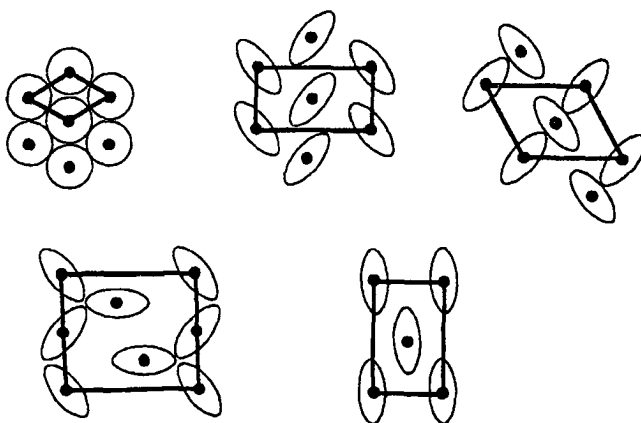


Figure 6 Symétrie bidimensionnelle des phases colonnaires.

Lorsque la structure moléculaire est un hybride entre des composés calamitiques et discotiques, nous faisons référence à des cristaux liquides phasmidiques. Ces molécules ont plusieurs chaînes flexibles greffées à un cœur rigide allongé.⁴

Le premier cristal liquide thermotrope observé était un dérivé du cholestérol. Lorsque Reinitzer³ a chauffé un échantillon de cette molécule il a remarqué qu'il y avait une phase intermédiaire entre le solide et le liquide. Cette phase a été dénommée cholestérique. Actuellement, nous faisons référence à une phase nématique chirale (N*) (figure 7).⁵

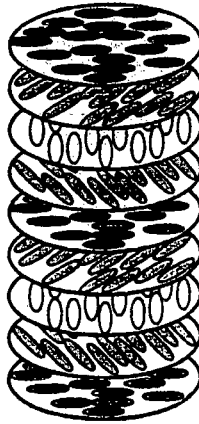


Figure 7 Représentation schématique d'une phase N^* (cholestérique).

Dans une phase nématique chirale (N^*), l'orientation des molécules par rapport à l'axe directeur n n'est pas constant dans l'espace comme pour les composés calamitiques, mais il tourne en formant une hélice. Ceci donne lieu à une macrostructure hélicoïdale. Elle est appelée torsion simple (single-twist), c'est-à-dire que l'orientation des molécules a une seule direction préférentielle. Dans d'autres cas, la structure hélicoïdale peut avoir plusieurs directions préférentielles en créant une hélice à double torsion (double twist). Dans une structure à trois dimensions, cette double torsion forme un arrangement avec des espaces non remplis donnant lieu à des défauts (figure 8) connus sous le nom de "phase bleue", nommée ainsi par Coates et Gray⁶ à cause de sa couleur bleue intense lorsqu'ils l'ont observé pour la première fois.

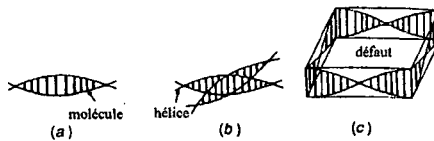


Figure 8 L'arrangement des molécules en hélice par (a) torsion simple, (b) torsion double ou (c) structure à deux dimensions d'une torsion double qui génère des défauts.

La "phase bleue" n'est pas la seule mésophase présentant des défauts. Lors de la transition d'une phase cholestérique à une phase smectique A, la structure hélicoïdale donne lieu à la formation d'une structure lamellaire qui conserve une tendance à former une hélice. Ceci donne lieu à des blocs de molécules en couches disposés en forme hélicoïdale. Nous avons alors une phase appelée "twist grain boundary" (TGBA) (figure 9).

Introduction



Figure 9 Représentation schématique d'une phase TGBA.

Dans une phase smectique C* (Sc*) l'angle des molécules avec l'axe directeur n tourne à chaque couche (figure 10). Cet angle augmente lorsque la température diminue.

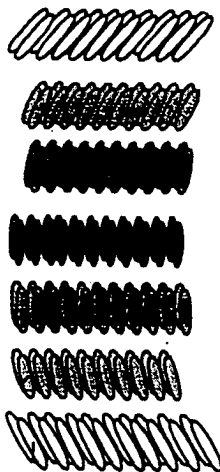


Figure 10 Représentation schématique d'une phase smectique C*.

Dans le cas de composés discotiques chiraux, nous avons le même type de phases représentées par les mêmes lettres (N_D^* , D_{ho}^* , etc.).

1.2. LES METALLOMESOGENES. ^{7,8}

L'introduction d'un métal dans un composé liquide cristallin donne naissance aux métallomésogènes. Les premiers mésogènes thermotropes contenant un métal ont été décrits par Vorländer⁹ en 1910, avec des sels d'acides carboxyliques aliphatiques et des métaux alcalins qui formaient des phases lamellaires.

Introduction

Le grand développement des métallomésogènes s'est opéré uniquement à partir de 1977 avec les travaux de Giroud et Mueller-Westerhoff¹⁰ qui décrivaient le mésomorphisme de complexes de Ni et Pt du 1,2-dithiolène (figure 11).

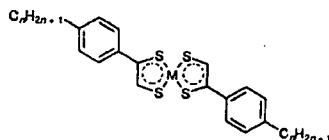


Figure 11 Structure des complexes du dithiolène de Giroud et Mueller-Westerhoff.

La majorité des métaux utilisés lors de la formation de métallomésogènes ont une configuration électronique d⁸-d¹⁰ qui correspond au Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{II}, Ag^I et Au^{III}. Ceci s'explique par la géométrie linéaire ou planaire qu'adoptent ces métaux. La présence d'un métal de transition dans un cristal liquide a plusieurs intérêts. Par exemple, la couleur (absorption de la lumière dans le domaine du visible), la polarisabilité (haute densité électronique, biréfringence) et le magnétisme (métaux paramagnétiques).

Les métallomésogènes sont divisés en deux groupes :

- Les composés de coordination.
- Les composés organométalliques.

1.3. LES CRISTAUX LIQUIDES DE COORDINATION.

L'éther de couronne a été synthétisé pour la première fois en 1967.¹¹ Ceci marque le début d'un nouveau champ de recherche. Les éthers de couronne ont soulevé un grand intérêt grâce à leur possibilité de former des complexes avec des ions métalliques. D'autres macrocycles avec de l'azote, du soufre ou de l'oxygène comme hétéroatomes ont été étudiés à leur tour. Différents cristaux liquides ont été synthétisés en greffant des groupes mésogènes aux différents systèmes macrocycliques.

Les premières phases développées dans ce genre de composés ont été les discotiques. Ces mésophases dépendent autant de la taille du macrocycle comme celle des substituants. Nous discuterons ce sujet plus en détail dans les paragraphes suivants.

Les systèmes calamitiques ont été étudiés par la suite. La chimie de coordination de ces macrocycles avec des hétéroatomes donneurs d'électrons tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre, est d'un intérêt particulier puisqu'ils peuvent complexer une grande variété de métaux pour former des complexes stables. Les macrocycles sont des récepteurs, soit d'ions métalliques ou d'autres espèces. Ils permettent de nouvelles recherches en tant que senseurs ou transporteurs de charges.¹

Goodby et al.¹² ont étudié le rapport entre la taille, la flexibilité et la nature du macrocycle dans un système calamitique, où le macrocycle est situé entre deux groupes mésogènes. (figure 12).

Introduction

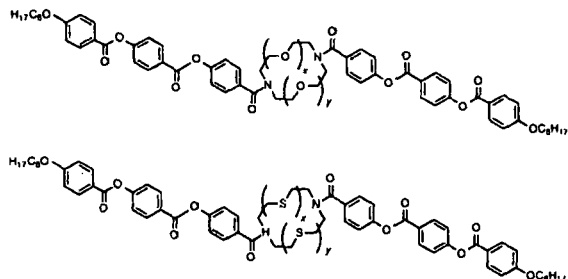


Figure 12 Composés synthétisés par Goodby.

Ils ont conclu que lorsqu'ils augmentaient la taille du cycle jusqu'à deux hétéroatomes de chaque côté, les températures de transition diminuaient. La flexibilité du cycle devenait plus grande et ceci permettait aux deux groupes mésogènes d'interagir entre eux de manière plus indépendante. Lorsque les cycles avaient de l'oxygène comme hétéroatome, ils observaient des phases nématiques et smectiques. Le mésomorphisme diminuait lorsque l'oxygène était remplacé par le soufre. Ce dernier étant plus volumineux, il donne plus de rigidité au cycle. Les deux groupes peuvent alors interagir plus fortement et ceci augmente les températures de transition.

Neve et Ghedini¹³ ont décrit une série de composés basée sur des macrocycles contenant du soufre ou de l'oxygène comme hétéroatomes. Ces macrocycles permettent en tant que ligands la reconnaissance de métaux avec une géométrie carrée plan ou tétraédrique. En 1993, des macrocycles [18]-N₂S₄ (I) et [18]-N₂O₄ (II) substitués par le hexyloxybenzoyl et dodécyloxybenzoyl ont été synthétisés (figure 13). Ils ne présentent pas de mésomorphisme. Cependant, l'introduction du Pd(II) dans le macrocycle [18]-N₂S₄ (I) avec le dodécyloxybenzoyl comme substituant permet d'obtenir une mésophase. Il est important de mettre en évidence le fait que l'introduction du métal rend le composé mésomorphe.

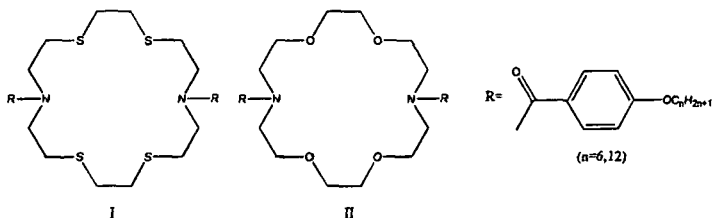


Figure 13 Macrocycles [18]-N₂S₄ (I) et [18]-N₂O₄ (II).

En 1994,¹⁴ ils décrivent à nouveau une série de dérivés du macrocycle [18]-N₂S₄ (I) (figure 13) avec des alkoxybenzoyles complexés avec du Cu(I). Le ligand est non mésomorphe. Les complexes montrent tous le même mésomorphisme, une phase très visqueuse et

Introduction

biréfringente. D'après des études aux rayons-X, ces complexes présentent une structure essentiellement lamellaire.

Des études aux rayons-X du ligand libre à l'état cristallin montrent une structure calamitique avec les chaînes en conformation anti ¹⁵(figure 14). La structure du complexe n'a pas pu être déterminée.

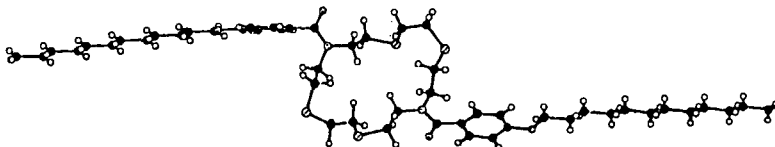


Figure 14 Structure du ligand libre [18]-N₂,S₄.

En 1995, Neve et Ghedini ¹⁵ ont synthétisé de nouveaux complexes avec AgCF₃SO₃ et AgPF₆ pour prouver la structure du complexe. Les complexes de Ag(I) présentent une mésophase visqueuse et biréfringente. La structure du complexe avec AgPF₆ à l'état cristallin a été étudiée par rayons-X (figure 15).

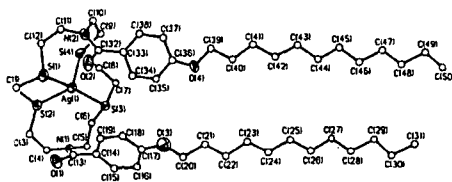


Figure 15 Perspective de la structure du complexe [18]-N₂,S₄ avec Ag(I).

Le ligand est tétradenté, avec les quatre atomes de S qui entourent l'ion Ag⁺ en formant une molécule en forme de "U". L'anion PF₆⁻ se trouve entre les molécules qui forment une bicouche (figure 16). Ces molécules présentent aussi des caractéristiques lyotropes.

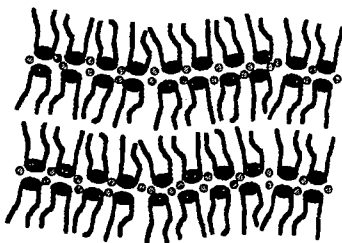


Figure 16 Représentation schématique de la structure des molécules en bicouches dans la mésophase.

Introduction

Jusqu'à maintenant, les groupes mésogènes greffés aux macrocycles sont des alkoxybenzoyles. Ils sont des substituants plutôt rigides que nous pensions nécessaires pour induire le mésomorphisme. Neve et Ghedini¹⁶ ont greffé des groupements alkanoyles. Ce ligand ne présente aucun mésomorphisme. Lorsqu'il est complexé par AgCF_3SO_3 , le complexe montre une phase lamellaire. Avec le tosylate comme contreanion au lieu du triflate, nous avons la formation d'une mésophase visqueuse et pas trop biréfringente. Donc, la formation de la mésophase est due surtout à la forme asymétrique du mésogène qui adopte cette géométrie tétraédrique pour coordonner le métal.

En 1996, Neve et Ghedini¹⁷ ont synthétisé des dérivés polycaténaires pour l'assemblage supramoléculaire entre des molécules de formes complémentaires (figure 17).

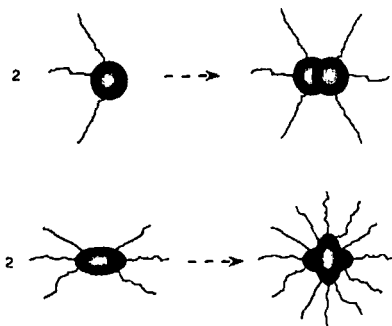


Figure 17 Exemple de structures complémentaires mésogènes.

Les ligands synthétisés (figure 18) ne présentent pas de mésomorphisme dû à la flexibilité du cycle qui ne permet pas une interaction entre les deux groupes mésogènes. Les deux substituants ne sont pas assez longs pour induire le mésomorphisme. La complexation avec Pd(II) donne lieu à des phases smectiques, mais de manière non reproductible. Peut-être par un changement de la conformation du macrocycle, mais ceci n'a pas été prouvé.

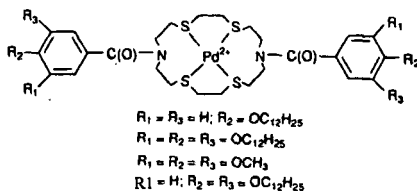


Figure 18 Complexes polycaténaires.

Tuffin et al.,¹⁸ la même année, ont étudié des macrocycles [18]- N_2, O_4 polycaténaires (figure 19).

Introduction

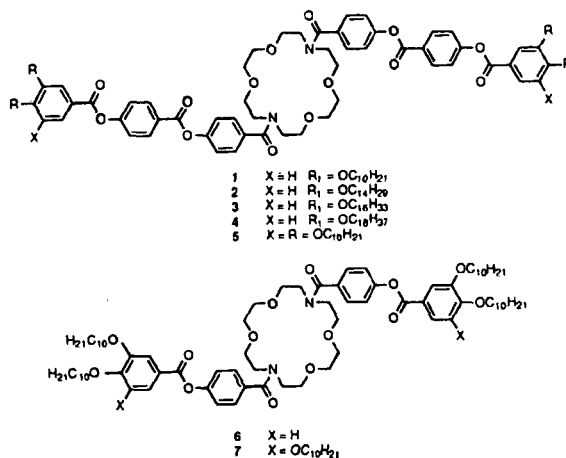


Figure 19 Composés tétracaténaïres et hexacaténaïres.

Les composés avec six cycles aromatiques présentent le mésomorphisme suivant :

- 1 K 137.8 ($S_C \approx 88$) I
- 2 K 134.9 (S_C 129.8) I
- 3 K 134 (S_C 114 ϕ_H 119) I
- 4 K 120 (ϕ_H 90) I
- 5 K 79 ϕ_H 85.6 I

Les composés avec quatre cycles aromatiques montrent le mésomorphisme :

- 6 K 105-106 I
- 7 g -5.5 ϕ_H 45.9 I

Si nous comparons les composés tétracaténaïres : **1** et **2** montrent des phases S_C monotropes, **3** des phases S_C et ϕ_H (discotique) monotropes, **4** une phase discotique monotrope et le **6** est non mésomorphe.

Pour les hexacaténaïres : **5** et **7** ont des phases ϕ_H énantiotropes.

En conclusion, les composés hexacaténaïres avec six cycles aromatiques ont une anisotropie (rigidité) assez grande pour permettre le mésomorphisme. Les composés tétracaténaïres à six cycles aromatiques doivent avoir une chaîne en tout cas de dix-huit carbones pour obtenir une phase discotique.

Introduction

Les hexacaténaires de six ou quatre cycles aromatiques ont une grande différence dans les températures de transition, due à la réduction d'anisotropie dans le composé 7. Finalement, le composé 6 tétracaténaire avec quatre cycles aromatiques est celui qui comporte le moins d'anisotropie et logiquement ne forme pas de mésophase.

Une des conformations stables qu'adoptent ces produits est en forme de "U" (figure 20).

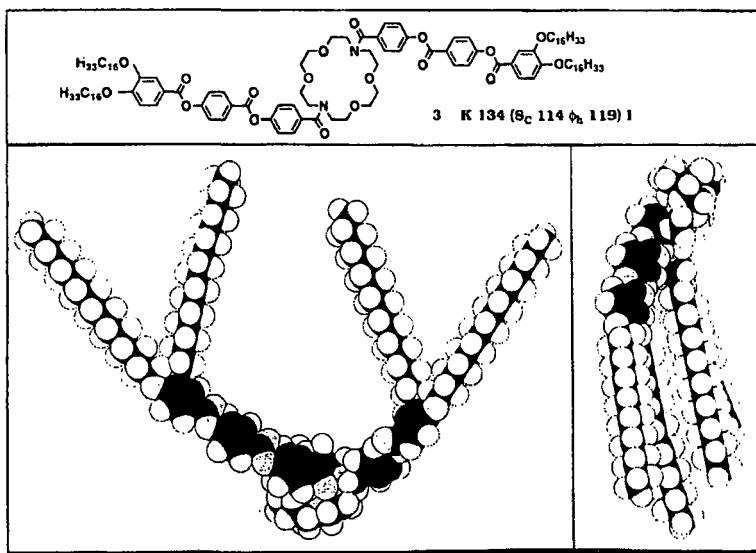


Figure 20 Représentation de la conformation à énergie minimale.

Lorsqu'ils forment des phases colonnaires, deux arrangements sont proposés I et II (figure 21). Puisque la forme des molécules est en "U", l'arrangement II qui tient compte de cette conformation se trouve être la plus raisonnable. Les chaînes terminales remplissent les espacements de la périphérie du disque, stabilisant la phase. Ceci pourrait expliquer pourquoi les molécules à une seule chaîne terminale ne forment pas des phases colonnaires. Les phases colonnaires peuvent établir des canaux d'ions, à travers l'axe central de la colonne en s'adaptant à la taille de chaque ion.

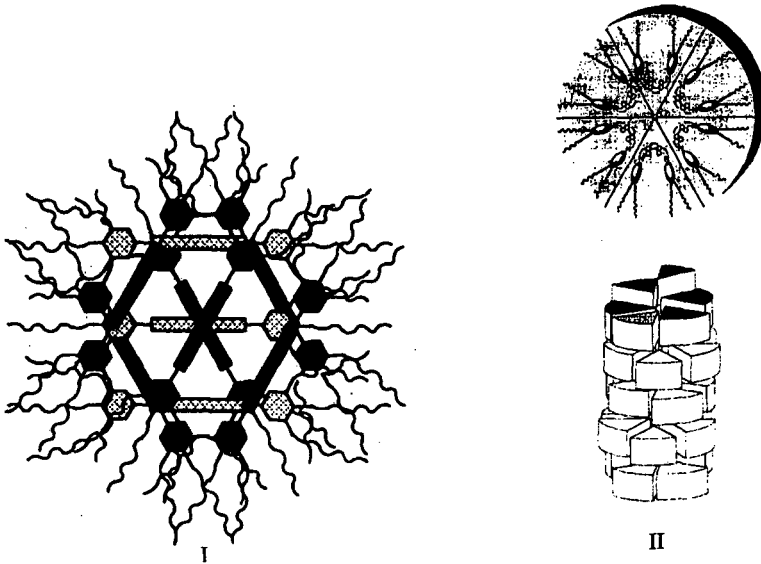


Figure 21 Propositions d'arrangements des phases colonnaires pour des systèmes macrocycliques polycaténaires.

Dans le cas des phases smectiques C, le macrocycle est considéré comme un pont entre les deux groupes mésogènes qui interagissent indépendamment l'un de l'autre. Un arrangement possible en couches a été proposé (figure 22).

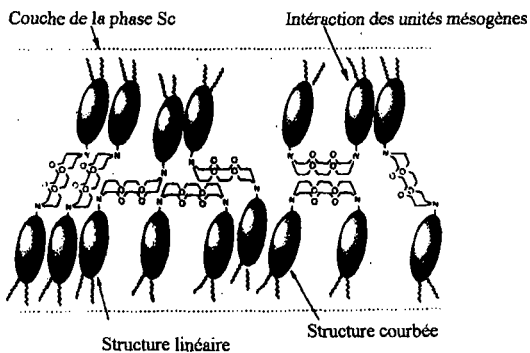


Figure 22 Proposition de l'arrangement d'un système macrocyclique dans une phase S_C .

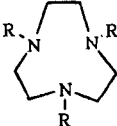
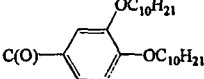
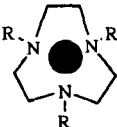
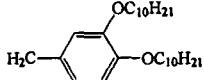
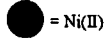
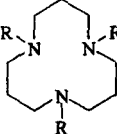
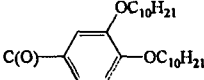
Introduction

1.3.1. LES CRISTAUX LIQUIDES DISCOTIQUES.

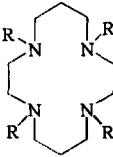
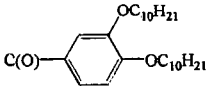
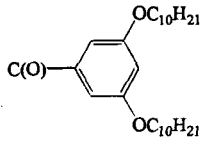
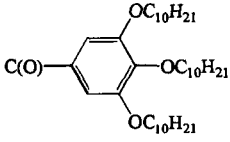
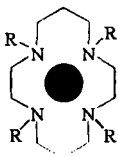
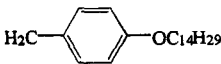
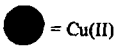
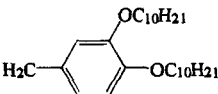
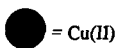
Les premiers cristaux liquides discotiques ont été découverts en 1977 avec le hexa-alkanoyloxybenzène¹⁹ et le hexa-alkoxy et alkanoyloxy-triphénylène.^{20,21} Des études aux rayons-X de ces composés ont démontré l'existence d'une structure colonnaire dans la mésophase.

La majeure partie des cristaux liquides discotiques font référence à des phthalocyanines ou des porphyrines.¹ Leur structure permet fondamentalement la formation de phases colonnaires. Par contre, dans notre contexte, l'intérêt est surtout ciblé sur les polyamines macrocycliques. Le tableau 1 présente la structure et mésomorphisme d'une série de ces macrocycles.

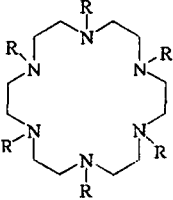
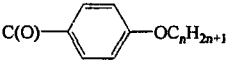
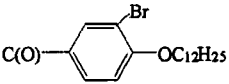
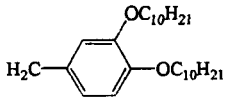
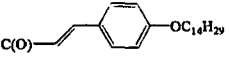
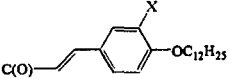
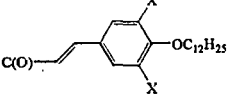
Tableau 1 Structure et mésomorphisme des composés macrocycliques.

<i>Structure</i>	<i>R</i>	<i>Températures de transition (°C)</i>
		g 32.5 D ₁ 43.5 D ₂ 66 I
[9]-N ₃ (8)		
	  = Ni(II)	g 95 D _h 154.5 I
[9]-N ₃ complexe (9)		
		g 29.5 D 59.5 I
[12]-N ₃ (10)		

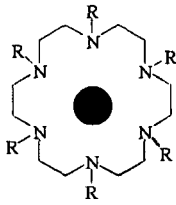

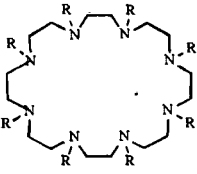
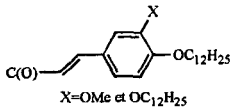
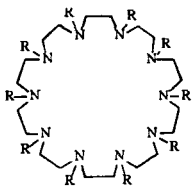
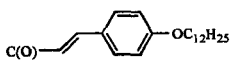
Introduction

Structure	R	Températures de transition (°C)
		K 95.8 D _{hd} 132.4 1
[14]-N ₄ (11)		
[14]-N ₄ (12)		vitreux
[14]-N ₄ (13)		vitreux
	 	K 18 D _{hd} 160 déc.
[14]-N ₄ complexe (14)		
[14]-N ₄ complexe (15)	 	g 67 l

Introduction

<i>Structure</i>	<i>R</i>	<i>Températures de transition (°C)</i>
		K 108 D _{hd} 140 I (n=12)
	<p>(n=8, 11, 12 et 14)</p>	K 106 D _{hd} 136 I (n= 14)
[18]-N ₆ (16)		
[18]-N ₆ (17)		D _h > 133
[18]-N ₆ (18)		K 104 D 140 I
[18]-N ₆ (19)		K 217 D _{hd} 233 I
[18]-N ₆ (20)	 <p style="text-align: center;">X= Br, Cl, OMe et NO₂</p>	K 164 D _{ho} 348 I (X=OMe) K 168 D _{ho} 325 I (X=Cl) K 180 D _{ho} 326 I (X=Br)
[18]-N ₆ (21)	 <p style="text-align: center;">X=Cl et OMe</p>	g 4 D _{ho} 356 I (X=OMe) g 25 D _{ho} 344 I (X=Cl)

Introduction

Structure	R	Températures de transition (°C)
	 ● = Co(III) et Ni(II)	K 30 N _c 60 I (Co) K 29 LC 95 I (Ni)
[18]-N ₆ (22)		
	 X=OMe et OC ₁₂ H ₂₅	g 84 (D _{hd}) 160 I (X=OMe) g 90 (D _{hd}) 147 I (X=OC ₁₂ H ₂₅)
[24]-N ₈ (23)		
		D _{monotrope}
[30]-N ₁₀ (24)		

En 1985, Malthête et al.²² ont synthétisé le premier cristal liquide discotique à partir du macrocycle [18]-N₆ substitué par le 4-dodécyloxybenzoyle (composé 16, tableau 1). Cette molécule présente une phase discotique colonnaire. La mésophase n'a pas pu être vraiment prouvée par rayons-X.

Plus tard, Idziak et al.²³ en 1991 d'après des études de simulation par ordinateur suggèrent que le composé 16 (tableau 1), synthétisé par Malthête en 1985, a plutôt tendance à former une structure calamitique avec des mésophases lamellaires. Cette hypothèse a ensuite été démentie par Malthête²⁴ en 1992 avec la synthèse du même composé, mais avec un bromure comme substituant (composé 17, tableau 1). Le métal lourd a permis des études aux

Introduction

rayons-X qui ont démontré définitivement la formation d'une phase colonnaire. Les deux phases colonnaires ont été ensuite confirmées par des études de miscibilité.

Mertesdorf et Ringsdorf,²⁵ en 1989, ont synthétisé à partir du macrocycle [18]-N₆ les composés **16** et **19** (tableau 1), substitués par le 4-alkoxybenzoyl et le 4-alkoxycinnamoyl. Ces molécules présentent des phases hexagonales colonnaires. Tandis que, les composés **12** et **13** synthétisés à partir du macrocycle [14]-N₄ substitués par le 3,5-di(alkoxy)benzoyl et le 3,4,5-tri(alkoxy)benzoyl ne montrent aucun mésomorphisme.

Ce manque de mésomorphisme, selon Ringsdorf, est probablement dû à la plus petite symétrie du macrocycle [14]-N₄ par rapport au [18]-N₆, puis au meilleur recouvrement périphérique dans ce dernier.

En 1989, Lattermann²⁶ a synthétisé le macrocycle [14]-N₄ avec le 3,4-di(alkoxy)benzoyl comme substituant (composé **11**, tableau 1). Ce composé présente une phase colonnaire. Lattermann démontre que les hypothèses de Ringsdorf à propos de la différence de symétrie des deux macrocycles n'est pas justifiée. Liebmann²⁷ et al. ont ensuite confirmé la phase hexagonale colonnaire du composé **11**.

Lattermann,²⁸ en 1990, a synthétisé le même type de composés avec différents macrocycles [18]-N₆, [12]-N₃ et [9]-N₃ (composés **8**, **10** et **18**, tableau 1). Toutes ces molécules montrent des phases colonnaires non identifiables.

Les dérivés oligoalkyle amide linéaires de ces composés cycliques forment aussi des phases colonnaires.^{29, 30, 31}

La stabilité des phases colonnaires décroît lorsque la taille et la flexibilité du macrocycle augmentent. Par exemple, le composé **24**, [30]-N₁₀ (tableau 1) forme une mésophase discotique monotrope ; tandis que le composé **16**, [18]-N₆ avec les mêmes substituants montre une phase colonnaire énantiotrope. Le cœur des macrocycles est flexible. Pour induire des phases colonnaires le macrocycle doit être rigidifié, soit par des substituants avec des systèmes aromatiques soit par la complexation de métaux.

Les fonctions amides des macrocycles sont des faibles récepteurs de métaux. Pour avoir des complexes stables, l'amide doit être réduite en amine.

En 1992, Lattermann³² réduit les fonctions amides du composé **8** (tableau 1) en amines. Le ligand réduit perd son mésomorphisme. La complexation de ce ligand avec du Ni (II) (composé **9**, tableau 1) présente une phase colonnaire. D'après des études aux rayons-X, cette mésophase est un intermédiaire entre une phase rectangulaire colonnaire et une phase colonnaire lamellaire.

Liebmann²⁷ a aussi étudié les effets de la complexation d'autres macrocycles comme [18]-N₆ ou [14]-N₄ substitués par le 4-tétradécyloxybenzoyl et 3,4-di(décyloxy)benzoyl (composés **14**, **15** et **22**, tableau 1). Le composé **22** complexé avec du Co(III) montre une phase nématique colonnaire presque à température ambiante. Ce même composé avec du Ni(II) présente une mésophase non identifiable.

Introduction

Pour le système [14]-N₄ complexé avec du Cu(II), le composé 14 a une mésophase non identifiable et le composé 15 est non mésomorphe. Cela démontre que les interactions nécessaires à former des mésophases ne sont pas bien connues.

Un autre système permettant de former des phases discotiques est le triphénylène. En 1981, Tinh³³ et al. ont décrit le premier triphénylène substitué par des alkoxybenzoates (figure 23) qui présente une phase nématique discotique. Dans le cas de longues chaînes ($n \geq 8$) ces composés ont des phases colonnaires rectangulaires.

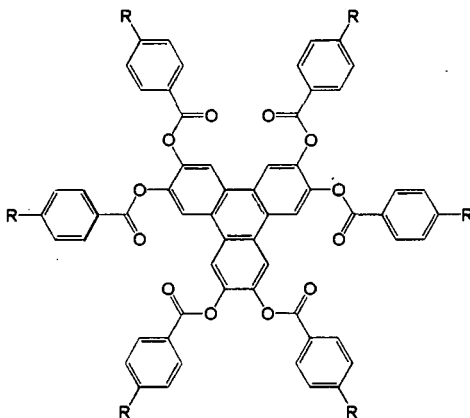


Figure 23 Le premier triphénylène discotique.

L'introduction des alkylcyclohexyl ester (figure 24) par Beattie³⁴ et al., en 1992, donne des phases colonnaires hexagonales désordonnées. Le changement du phényle par le cyclohexyle permet la suppression des propriétés discotiques. Ce comportement est assez semblable au triphénylène substitué par des alkanoates (figure 24) qui présente une phase colonnaire rectangulaire désordonnée et une hexagonale désordonnée.

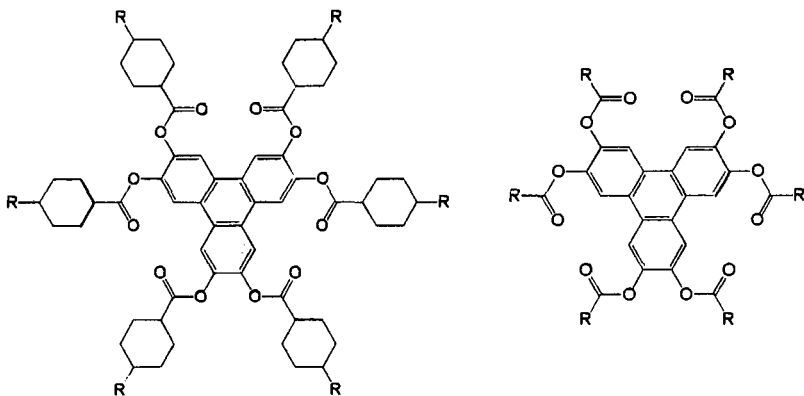


Figure 24 Triphénylènes différemment substitués.

Introduction

Le cyclohexyle stabilise la phase colonnaire en remplissant de manière plus efficace l'espace que le phényle (figure 25).

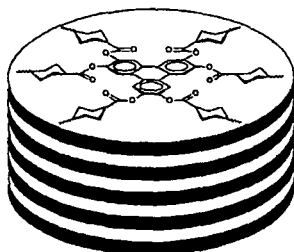


Figure 25 Représentation schématique de l'arrangement en colonnes du triphénylène hexa-alkylcyclohexyl ester.

En 1993, Hindmarsh³⁵ et al. ont étudié les effets de l'introduction de substituants sur le groupe phényle du triphénylène (figure 26).

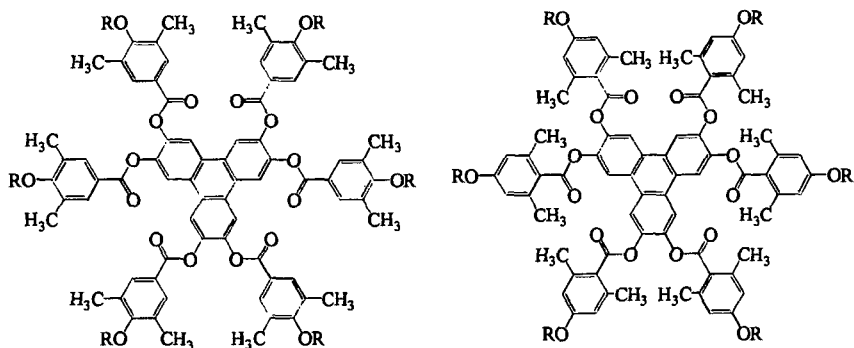


Figure 26 Structures du triphénylène disubstitué par des groupements méthyles en position 3,5 ou 2,6.

Ces substituents latéraux ont tendance à supprimer les phases colonnaires dans l'ordre suivant :

non substitué > 3,5-disubstitué > 2,6-disubstitué

→
Suppression de la phase colonnaire

Lorsque la molécule est non substituée, elle est planaire. Ce qui permet une interaction forte entre les molécules. Si les groupements méthyles sont introduits, la molécule doit prendre une certaine inclinaison pour laisser la place aux méthyles. Cette inclinaison fait que l'épaisseur de la molécule augmente et que l'interaction entre les molécules diminue. Ceci a été prouvé par Hindmarsh,³⁶ en 1995, en changeant la taille des substituents latéraux (méthyle, éthyle, isopropyle et tert-butyle).

Introduction

1.4. CRISTAUX LIQUIDES ORGANOMETALLIQUES.

Le premier exemple d'un composé liquide cristallin organométallique a été décrit en 1923 par Vorländer³⁷ avec des composés de mercure. Ensuite, en 1976, Malthête et Billard³⁸ présentent pour la première fois des dérivés du ferrocène (figure 27).

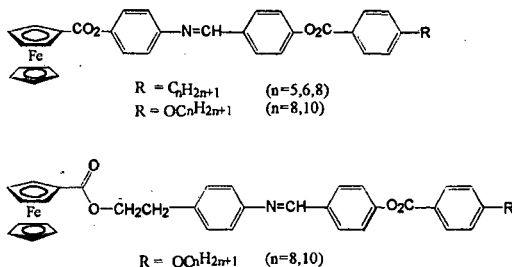


Figure 27 Premiers dérivés du ferrocène de Malthête et Billard.

Le ferrocène peut être monosubstitué, disubstitué en position 1,1', 1,2 ou 1,3 de manière symétrique ou non-symétrique et même trisubstitué.³⁹ La position des substituants influence énormément les propriétés mésomorphes. Le ferrocène disubstitué en position 1,3 a plus tendance à former des mésophases que le ferrocène substitué dans les positions 1,1'. Ceci peut être expliqué par la perte de coplanarité entre les deux groupes mésogènes du ferrocène dans le cas de la substitution 1,1'. Le ferrocène disubstitué en position 1,2 est celui qui a le moins tendance à former des mésophases.⁴⁰

Le rapport entre la longueur et la largeur de la molécule, dans le cas des dérivés du ferrocène est plus faible que pour d'autres types de molécule. La conséquence donne des plages de mésophases plus étroites. Il est donc nécessaire d'allonger la molécule pour favoriser ce rapport.

Un autre facteur à tenir en compte, est la structure stéréoelectronique de la molécule qui influence autant la formation comme la stabilité de la mésophase.⁴¹

Les molécules dérivées du ferrocène ont tendance à former des phases calamitiques (N, S_A, S_C).⁴⁰ Ceci n'exclut pas la possibilité de former des phases discotiques, le seul exemple a été décrit par Cook et al⁴² (figure 28).

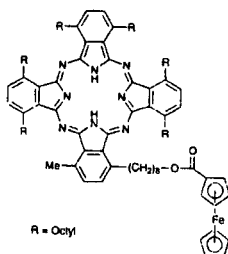


Figure 28 Premier exemple d'une molécule discotique avec du ferrocène.

Introduction

1.4.1. MACROCYCLES AVEC LE FERROCENE. ^{43, 44}

Ici, nous focalisons l'étude sur les macrocycles avec un centre électroactif, dans ce cas particulier, le ferrocène.

Chacune des deux entités a son intérêt. Le macrocycle, d'une part, selon sa taille ou sa structure peut fixer des cations, anions ou des espèces neutres. Le ferrocène, d'autre part, a la possibilité de céder un électron ($\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$), formant l'ion ferrocénium (Fc^+).

Ces systèmes supramoléculaires ont des applications intéressantes comme senseurs ⁴⁵ ou transporteur de cations à travers une membrane. ⁴⁶

Il y a deux types de macrocycles qui contiennent du ferrocène. Dans le premier cas, le ferrocène est greffé au macrocycle. Dans le deuxième cas, tous les deux forment l'unité structurale de la molécule (figure 29).

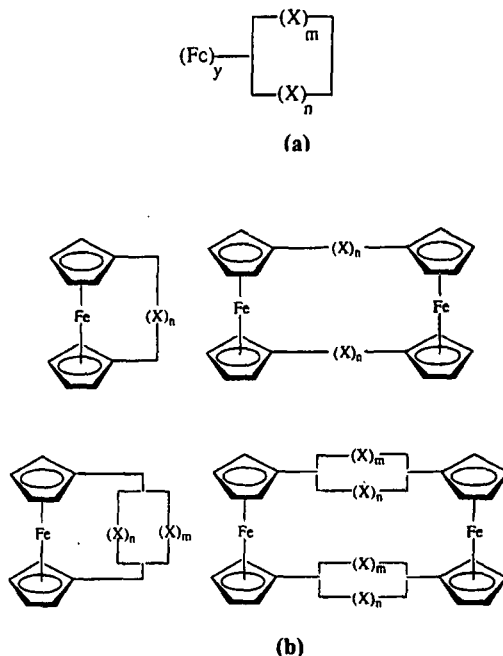


Figure 29 Représentation schématique du ferrocène greffé au macrocycle (a) ou le ferrocène comme partie intégrante de la molécule avec le macrocycle (b).

Pendant cette dernière décennie, une grande variété de systèmes comme les éthers de couronne ont été synthétisés avec du ferrocène ⁴³ (figure 30).

Introduction

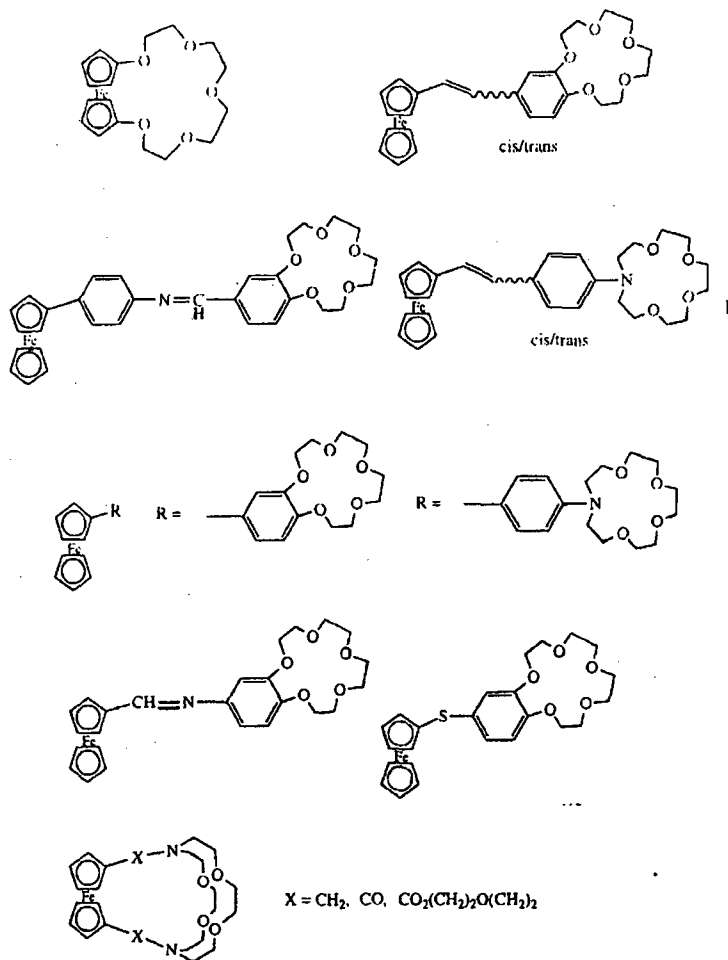


Figure 30 Ethers de couronne avec du ferrocène.

Des techniques telles que la voltamétrie cyclique⁴⁷ ont démontré que lorsque le ferrocène est lié au macrocycle par des atomes accepteurs d'électrons, la présence de cations déplace les potentiels d'oxydation du côté positif. La conséquence est, d'une part, le ferrocène qui est

Introduction

plus difficilement oxydable et d'autre part, les charges positives du Fc^+ et du cation métallique se repoussent entraînant une diminution de la stabilité du complexe.

Pour mieux comprendre la communication électronique entre le ferrocène et les éthers de couronne, plusieurs ligands ont été synthétisés (figure 30). Des études électrochimiques démontrent que les potentiels d'oxydation des différents composés du ferrocène sont toujours déplacés vers des valeurs plus positives en présence des cations (Li^+ , Na^+ , K^+ et Mg^{2+}). La magnitude du déplacement anodique augmente avec le rapport charge/rayon cationique. Pour le Li^+ et Mg^{2+} cette perturbation anodique est plus grande.

Lorsque les systèmes vinyliques, entre le ferrocène et l'éther de couronne ont été transformés en simples systèmes éthyles saturés par hydrogénation, la sensibilité électronique est nettement affaiblie. Cela veut dire qu'un système conjugué est primordial.

Plus récemment, un composé du ferrocène disubstitué par des éthers de couronne (figure 31) a été décrit par sa reconnaissance électrochimique sélective au K^+ . Il est capable de détecter le K^+ en présence d'ions de Na^+ et Mg^{2+} .⁴⁸ Ce composé forme un complexe intramoléculaire 1 : 1.

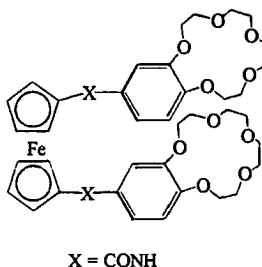


Figure 31 Ferrocène bis éther de couronne.

Des composés avec le macrocycle [18]- N_2S_4 et le ferrocène⁴⁹ ont été étudiés (figure 32).

Introduction

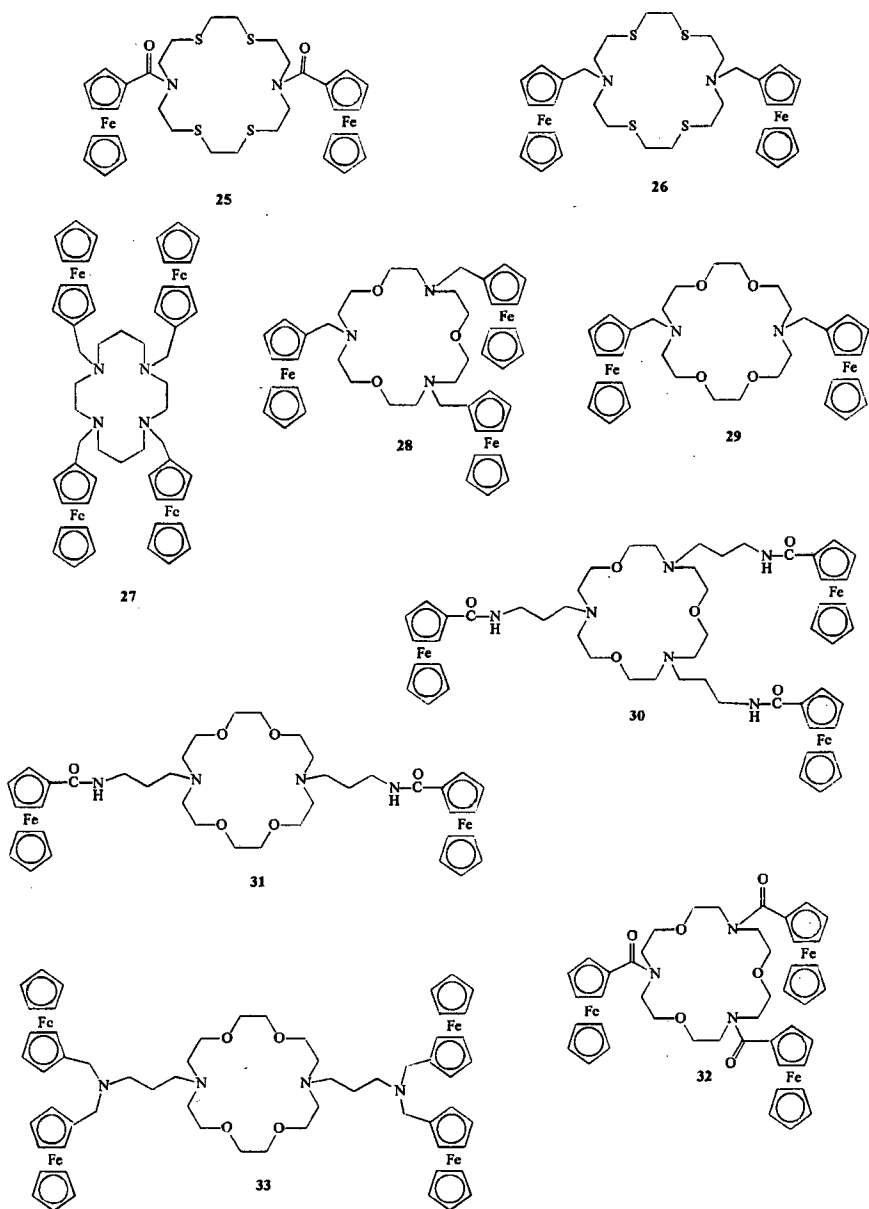


Figure 32 Macrocycles avec du ferrocène.

Introduction

Les potentiels d'oxydation des composés **25** et **26** sont déplacés à des valeurs plus positives par la coordination avec le Cu^{2+} . Le ligand **27** montre une reconnaissance électronique pour des cations de Ni^{2+} et Zn^{2+} . Nous pouvons citer d'autres exemples de reconnaissance électronique, comme pour l'ammonium. Les ligands **28-31** montrent cette reconnaissance. Par contre les composés **32** et **33** ne démontrent aucune réponse.

1.5. LA CHIRALITE DU FERROCENE

La chiralité dans les cristaux liquides est un domaine de grand intérêt. Elle permet d'obtenir des nouvelles structures mésomorphes (macrostructures hélicoïdales), de nouvelles propriétés (ferroélectricité) et de nouvelles applications.

Nous allons présenter, ici, la chiralité des métallomésogènes. Il n'existe pas beaucoup d'études sur ce domaine. En 1990, Malthête et al.⁵⁰ ont décrit des composés racémiques du fer tricarbonyl butadiène qui présentaient des phases nématiques et smectiques A. Ensuite, en 1996, ils ont synthétisé les composés optiquement purs. Ces composés présentent des phases colonnaires, cholestériques, smectiques A et smectiques C.⁵¹ Ghedini et al.,⁵² en 1993, ont synthétisé des composés optiquement actifs avec du Pd qui montraient des phases cholestériques, S_A et S_C^* . Nakamura,⁵³ la même année, a décrit des dérivés du ferrocène monosubstitué avec du cholestérol avec des mésophases non identifiées. Toujours avec du ferrocène, en 1994, Loubser et al.⁵⁴ ont synthétisé le premier ferrocène monosubstitué avec un stéréocentre présentant une phase S_C^* (figure 33).

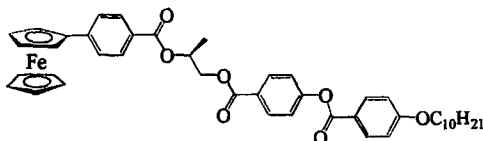


Figure 33 Premier exemple de ferrocène monosubstitué présentant une phase S_C^* .

Dans notre département, en 1994, Santiago⁵⁵ dans le cadre sa thèse, a synthétisé la famille du ferrocène disubstitué en position 1,3 (figure 34) qui présente pour le composé racémique des phases S_A et S_C énantiotropes. Les premiers essais de dédoublement ont été effectués sans des résultats concluants.



Figure 34 Dérivé non-symétrique du ferrocène disubstitué en position 1,3.

1.6. CONCLUSION

Les métallomésogènes sont d'un grand intérêt depuis vingt ans par leur possibilité de former des nouveaux matériaux. Les métallomésogènes que nous avons décrit ici sont de deux types :

- Les macrocycles
- Le ferrocène.

En résumé, les caractéristiques essentielles de ces composés sont, pour les macrocycles :

- La formation de mésophases dépendant de :
 - La taille du macrocycle, l'augmentation de la taille du cycle diminue les températures de transition.
 - La rigidité de la molécule: elle peut être induite par le choix des substituants (cycles aromatiques avec une ou plusieurs chaînes alkyles) ou par la complexation d'un ion métallique.
 - Le choix des hétéroatomes formant le cycle.
- L'introduction d'un centre électroactif par la complexation d'un ion métallique.

Pour le ferrocène les caractéristiques sont :

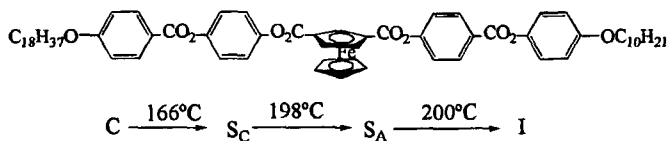
- Le mésomorphisme qui dépend principalement de :
 - La substitution sur le ferrocène : $1,3 > 1,1' > 1,2$ →
diminution du mésomorphisme
- La présence d'un centre électroactif.
- La chiralité planaire, dans le cas du ferrocène disubstitué en position 1,3 de manière non symétrique.

Lorsque ces composés font partie d'une même molécule, nous avons la formation de systèmes avec deux centres électroactifs. Le potentiel d'oxydation du ferrocène est déplacé vers des valeurs positives, lorsque le macrocycle complexe un ion métallique. Des tels systèmes permettent par exemple la reconnaissance de certains métaux ainsi que le transport de cations.

2. BUT DU TRAVAIL.

L'idée première qui a marqué le début de cette thèse était l'étude physico-chimique des molécules anisotropes contenant des dérivés ferrocéniques. Ensuite, le travail a été orienté dans les trois domaines suivants :

- L'étude des systèmes mixtes en tant que récepteurs anisotropes. Pour cela, nous avons synthétisé des composés macrocycliques ([18]-N₂S₄ et [18]-N₂O₄) avec des dérivés du ferrocène capables de complexer des cations. Le paramètre que nous avons voulu étudier est l'influence dans le mésomorphisme de :
 - différents hétéroatomes dans le macrocycle lorsque nous avons des substituants ferrocéniques identiques.
 - différents dérivés ferrocéniques sur un même type de macrocycle.
 - la coordination d'un métal par le macrocycle.
- L'étude de l'influence de plusieurs dérivés du ferrocène dans des systèmes macrocycliques ([18]-N₆ et triphénylène) qui induisent généralement des phases discotiques.
- La résolution optique du ferrocène disubstitué en position 1,3 de manière non-symétrique pour l'obtention d'un composé optiquement pur. Plusieurs composés non-symétriques de ce type sous forme racémique ont déjà été synthétisés dans notre groupe. Parmi ceux-ci, nous avons choisi le diester, ci-dessous, qui présente un mésomorphisme intéressant. Cette étude est le premier exemple de la chiralité planaire dans le cas du ferrocène.



3. RECEPTEURS MESOMORPHES DERIVES DU FERROCENE.

Nous avons pu constater dans l'Introduction que les systèmes macrocycliques et le ferrocène présentent des propriétés intéressantes, comme par exemple :

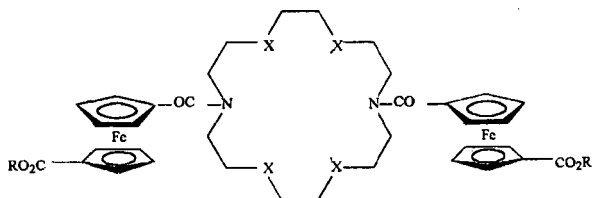
- Le mésomorphisme.
- La reconnaissance électronique de certains cations.
- Pour les macrocycles, la formation de complexes avec des ions métalliques.
- Pour le ferrocène, la possibilité de transférer un électron de manière réversible.

De telles caractéristiques nous ont poussé à les assembler dans une même molécule dans l'idée d'étudier leurs propriétés physico-chimiques.

Les systèmes synthétisés sont composés de macrocycles du type [18]-N₂S₄ ou [18]-N₂O₄ avec des dérivés du ferrocène. La taille du macrocycle, ainsi que les hétéroatomes, ont été choisis d'après les études décrites dans la littérature par Goodby et al.¹² et Neve et Ghedini.¹³⁻¹⁵ D'après leurs résultats, ces macrocycles possèdent la taille et les hétéroatomes favorables d'une part, à la formation de composés mésomorphes et d'autre part, à la formation de complexes.

Les molécules que nous avons synthétisées sont présentées dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2 Ligands synthétisés.



Composé	X	R
34	S	
35	O	
36	S	

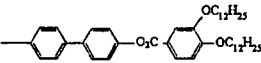
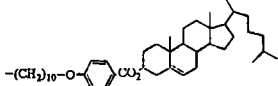
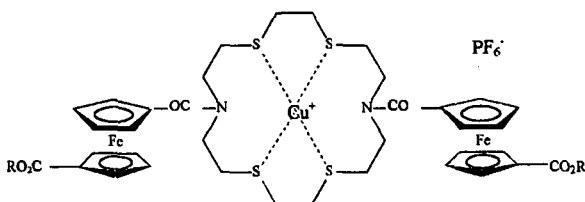
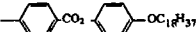
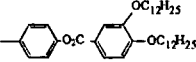
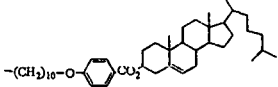
Composé	X	R
37	S	
38	S	

Tableau 3 Complexes synthétisés.



Composé	R
39	
40	
41	

3.1. INFLUENCE DE L'HÉTÉROATOME DANS LES SYSTÈMES MACROCYCLIQUES

Nous avons tout d'abord comparé l'influence de l'hétéroatome du macrocycle en synthétisant des composés similaires avec dans un cas du soufre comme hétéroatome, composé 34, et dans l'autre cas de l'oxygène, composé 35.

Selon Goodby et al.,¹² l'hétéroatome influence le mésomorphisme de la molécule. Ils ont synthétisé des molécules similaires avec du soufre ou de l'oxygène. Lorsque les cycles ont de l'oxygène, ils forment des phases nématiques et smectiques, tandis qu'avec le soufre, le mésomorphisme est réduit. Le soufre, en étant plus volumineux, rigidifie la molécule ne laissant pas les substituants mésogènes réagir de manière indépendante, ce qui provoque l'augmentation des températures de transition.

Dans notre travail, nous avons voulu comparer l'influence de ces hétéroatomes lorsque nous avons des dérivés ferrocéniques identiques comme substituants.

3.1.1 SYNTHÈSE DES SYSTÈMES MACROCYCLIQUES AVEC DES HÉTÉROATOMES DIFFÉRENTS ET DES SUBSTITUANTS LATÉRAUX IDENTIQUES.

Le dérivé du ferrocène que nous avons choisi a déjà été synthétisé dans notre département par Santiago⁵⁵ selon le schéma 1.

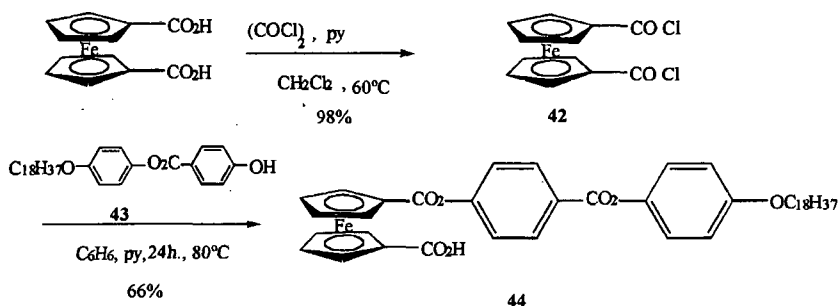


Schéma 1

Ce composé est synthétisé par la réaction en quantités équimolaires du 1,1'-dichlorocarboxyferrocène 42 et du p-hydroxybenzoate de p'-octadécyloxyphényle 43 dans le benzène à reflux en présence de quelques gouttes de pyridine.^{55,56} Le 1,1'-dichlorocarboxyferrocène 42 est obtenu à partir de l'acide ferrocène-1,1'-dicarboxylique par réaction avec le chlorure d'oxalyle dans le dichlorométhane à reflux avec quelques gouttes de pyridine.⁵⁷ La synthèse du phénol 43 est décrite dans la littérature⁴¹ selon le schéma 2.

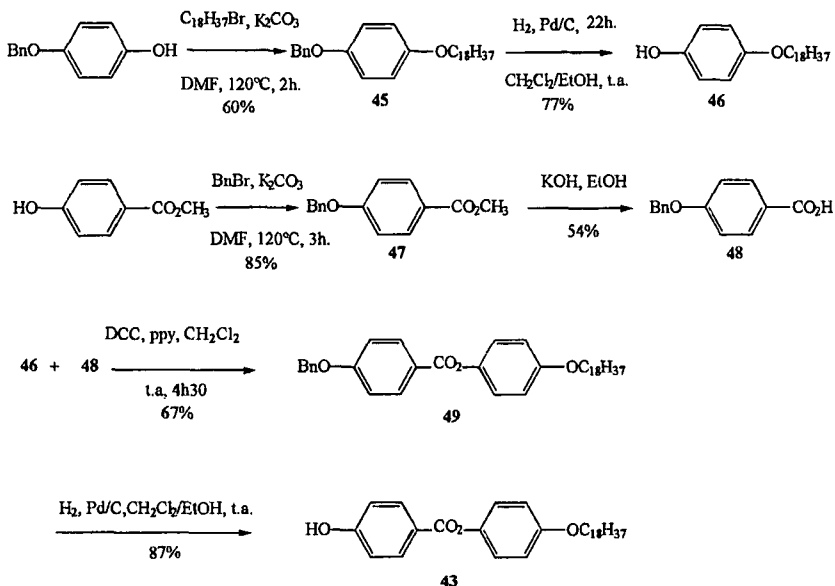


Schéma 2

La synthèse du phénol **43** consiste, dans une première étape, en l'alkylation de l'hydroquinone monobenzylée à l'aide du bromure d'alkyle. Le 1-octadécyloxy-4-benzyloxy phényle **45** ainsi obtenu est déprotégé par hydrogénation pour donner le p-octadécyloxyphénol **46**. D'autre part, le p-benzyloxybenzoate de méthyle **47** est obtenu par alkylation du p-hydroxybenzoate de méthyle avec le bromure de benzyle en présence de K_2CO_3 dans du diméthylformamide, suivi d'une saponification pour obtenir l'acide p-benzyloxybenzoïque **48**. L'estérification entre les composés **46** et **48** s'effectue en présence de la DCC dans du dichlorométhane et avec de la ppy (pyrrolidino-pyridine) en tant que catalyseur.⁵⁸ Le phénol protégé **49** ainsi obtenu est ensuite déprotégé par hydrogénation afin d'obtenir le phénol **43**.

La synthèse des différents macrocycles substitués avec le dérivé du ferrocène a été effectuée selon le schéma réactionnel 3.

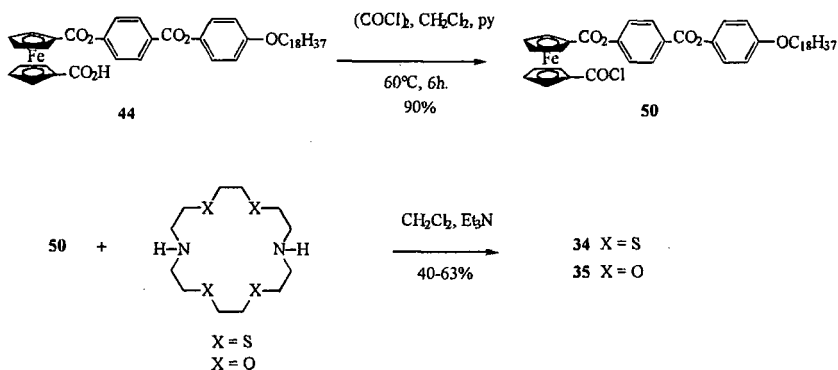


Schéma 3

L'acide ferrocénique **44** est transformé en chlorure d'acide **50** avec le chlorure d'oxalyle et de la pyridine dans du dichlorométhane.⁵⁹ Les composés macrocycliques **34** et **35** sont obtenus par la condensation du chlorure d'acide **50** soit avec le 1,10-diaza-4,7,13,16-tétrathiacyclooctadécane pour donner le composé **34**, soit avec le 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxocyclooctadécane pour former le composé **35**.⁶⁰

3.1.2. PROPRIETES MESOMORPHES.

Les températures de transition et les types de mésophases sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 Températures de transition [°C] et enthalpies de transition au deuxième chauffage (en italique) [kJ/mol].^a) enthalpie de transition au premier chauffage. C: phase cristalline; S_A: phase smectique A; I: liquide isotrope.

Composé	C/S _A	S _A /I	C/I
34	65	100	-
	2	<i>1.4</i>	
35	-	-	120
			<i>45.7^a</i>

La DSC du composé **34** est présentée dans la figure 35.

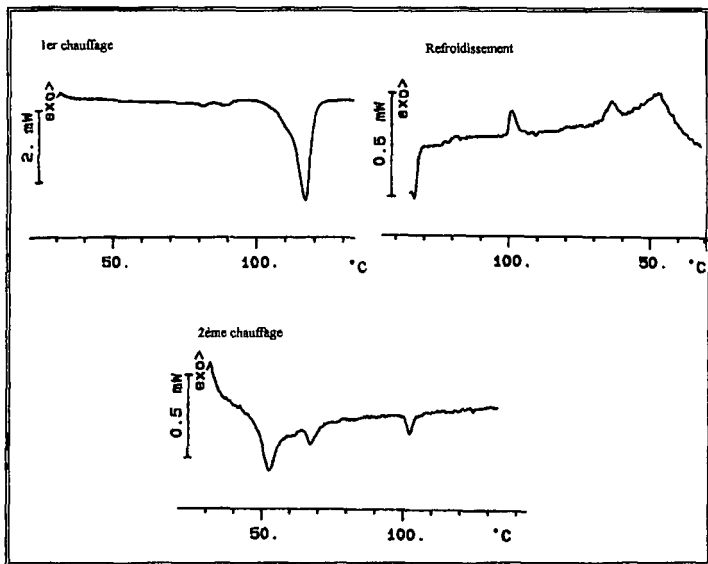


Figure 35 Courbes DSC du composé **34**.

Par DSC, nous observons pour le composé **34** trois transitions lors du chauffage et deux lors du refroidissement. Au premier chauffage, les transitions ont lieu à 78°C, 86°C et 110°C. Le deuxième chauffage est différent du premier. Nous observons une première transition à 48°C que nous avons attribuée à une transition solide-solide puisqu'au microscope nous n'observons pas d'apparition de phase, ensuite la fusion à 65°C avec une enthalpie de transition de seulement 2 kJ/mol. Et finalement, l'isotropisation à 100°C. Un troisième chauffage montre les mêmes transitions que le deuxième. Au refroidissement, nous avons une première transition à 99°C et une deuxième à 68°C. Ce composé possède un domaine liquide cristallin de 35°C.

Au microscope, le composé **34** présente une phase entre 68°C et 102°C très biréfringente que nous n'avons pas pu identifier. La photographie de la figure 36 montre cette texture lors du refroidissement à 96°C.

Pour nous aider à déterminer le type de mésophase, nous avons effectué des mesures aux rayons-X. Le composé **34** montre une bande diffuse dans la région des grands angles à 4.5 Å et une forte réflexion dans la région des petits angles. Ces résultats indiquent que la phase est du type smectique désordonnée (S_A ou S_C). La distance interlamellaire trouvée est dépendante de la température: 69.4 Å à 70°C et 64.5 Å à 80°C. La diminution de la distance interlamellaire lorsque la température augmente est

caractéristique d'une phase S_A et s'explique par un ordre décroissant des molécules dans les couches.

Nous avons conclu que la phase est du type S_A puisque le composé **34** présente un mésomorphisme similaire aux composés **37** et **39**, décrits aux paragraphes 3.2.2 et 3.3.2., qui présentent au microscope des phases homéotropes indiquant la présence d'une phase smectique orthogonale et par les résultats obtenus aux rayons-X.

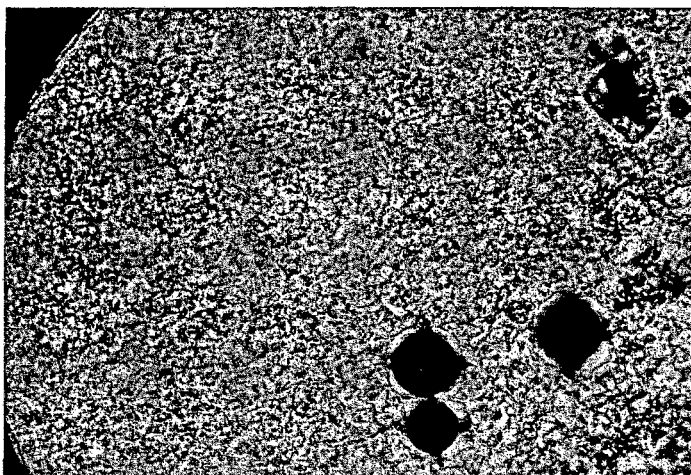


Figure 36 Texture de la phase liquide cristalline du composé **34** à 96°C lors du refroidissement.

Le composé **35** montre par DSC, au chauffage, toute une série de transitions. D'abord, à 60°C nous avons une fusion puis, à 80°C la cristallisation suivie d'une nouvelle série successive de fusion à 105°C, cristallisation et finalement isotropisation à 120°C. Au refroidissement, nous avons une seule transition qui correspond à la recristallisation à

83°C. Nous avons effectué les mêmes observations au microscope que par DSC. Des études aux rayons-X confirment la non existence de mésomorphisme pour ce composé.

D'après nos résultats, lorsque nous avons du soufre comme hétéroatome, les propriétés mésomorphes sont meilleures qu'avec de l'oxygène. Les systèmes macrocycliques synthétisés par Goodby et al.¹² présentés dans l'Introduction (figure 12), montrent au contraire un meilleur mésomorphisme avec l'oxygène qu'avec le soufre. Ce dernier étant plus volumineux, il donne plus de rigidité au cycle et permet une interaction plus forte ce qui augmente les températures de transition. Dans notre cas, la rigidité du cycle fournie par le soufre doit permettre aux ferrocènes d'interagir plus efficacement (par rapport à l'oxygène) augmentant ainsi le mésomorphisme.

3.2. MACROCYCLES AVEC LE SOUFRE COMME HETEROATOME ET DIFFERENTS DERIVES FERROCENIQUES.

Nous avons synthétisé les composés **36-38** avec le système macrocyclique [18]-N₂S₄ et nous avons varié le dérivé ferrocénique.

L'introduction de deux chaînes latérales dans les composés **36** et **37** devrait nous permettre de diminuer les températures de transition. Ces molécules tétracaténaïres offrent une géométrie intermédiaire entre la forme allongée, qui permet la formation de phases nématiques et lamellaires, et des structures discotiques qui forment des phases colonnaires. Tuffin,¹⁸ selon le nombre de cycles aromatiques dans le mésogène, du nombre et la longueur des chaînes, a réussi à former des phases discotiques avec des composés similaires.

Le composé **38** avec un substituant tel que le dérivé ferrocène cholestéryle pourrait induire un mésomorphisme très différent.

3.2.1. SYNTHÈSE DES SYSTÈMES MACROCYCLIQUES AVEC DES DERIVES FERROCENIQUES LATÉRAUX DIFFÉRENTS.

Dans les systèmes ferrocéniques phasmidiques, les motifs organiques choisis sont des phénols avec deux chaînes alkoxy latérales et deux ou trois cycles aromatiques. Leur synthèse est présentée dans le schéma 4.

La formation des phénols **51** et **52** consiste en l'alkylation du 3,4-dihydroxybenzaldehyde avec le bromododecane.^{61,62} Le 3,4-didodécyloxybenzaldehyde **53** est ensuite oxydé par CrO₃ avec de l'acide sulfurique et de l'eau pour donner l'acide **54**. L'estérification entre l'acide **54** et l'hydroquinone monobenzyléther ou le 4'-benzyloxybiphényl-4-ol s'effectue à l'aide de la DCC et la ppy dans du dichlorométhane.⁵⁸ Ceci nous permet de récupérer les intermédiaires benzylés **55** et **56**. Finalement, par hydrogénolyse, nous obtenons les phénols **51** et **52**.⁴¹

Systèmes récepteurs

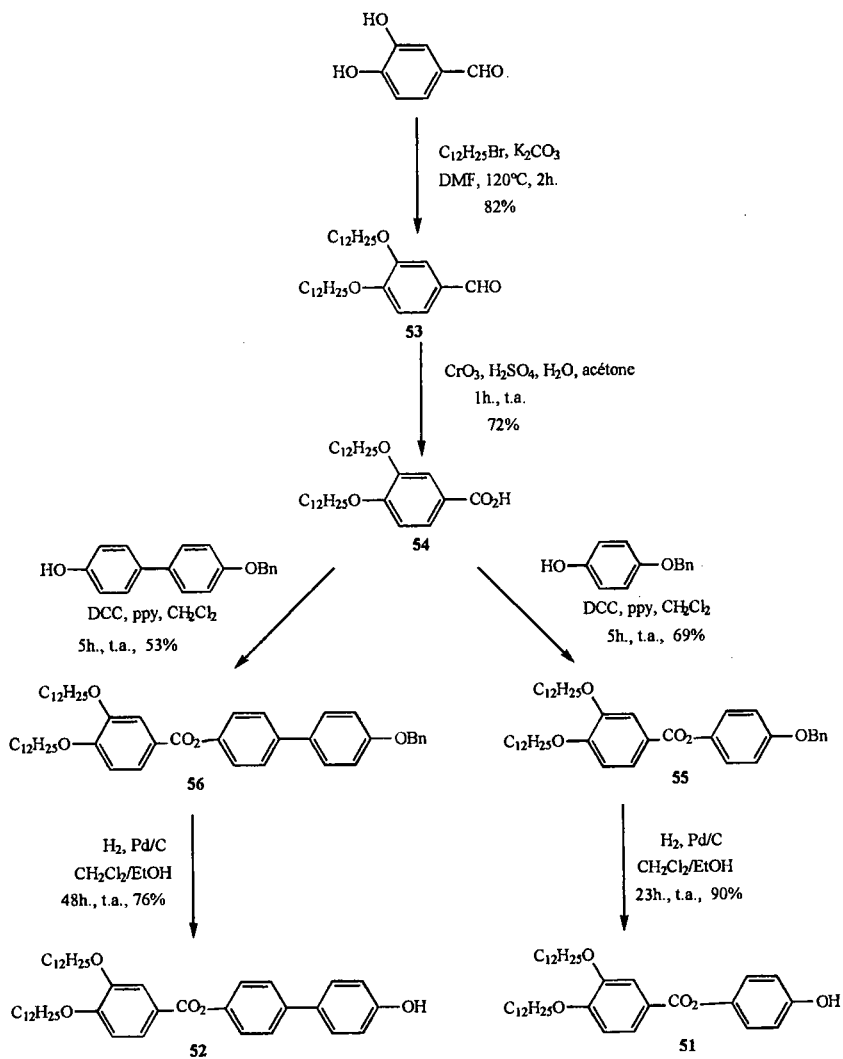


Schéma 4

Systèmes récepteurs

Les motifs organiques **51** et **52** sont greffés sur le ferrocène pour donner les monoacides **57** et **58** (figure 37). Ces ferrocènes sont synthétisés selon le schéma 1 présenté au paragraphe 3.1.1.

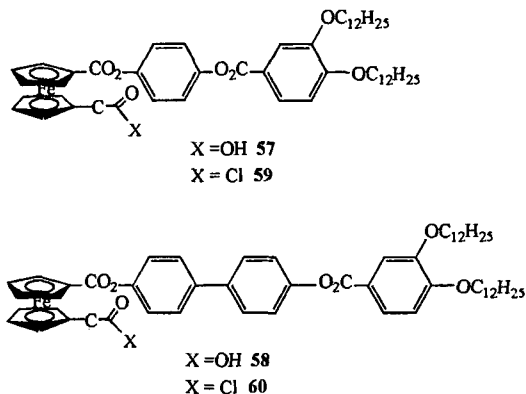


Figure 37 Dérivés ferrocéniques à deux chaînes latérales.

Les systèmes macrocycliques **36** et **37** sont synthétisés à partir des composés **57** et **58** en passant par les chlorures d'acide **59** et **60** (figure 37) selon le schéma 3 présenté au paragraphe 3.1.1.

La synthèse du ligand **38** est réalisée en 8 étapes. Les 4 premières étapes, qui conduisent à la formation du p-(10-hydroxydécyl)benzoate de cholestéryle **61**, ont été décrites dans la littérature.⁶³ Les 4 étapes restantes sont résumées dans le schéma 5.

Systemes récepteurs

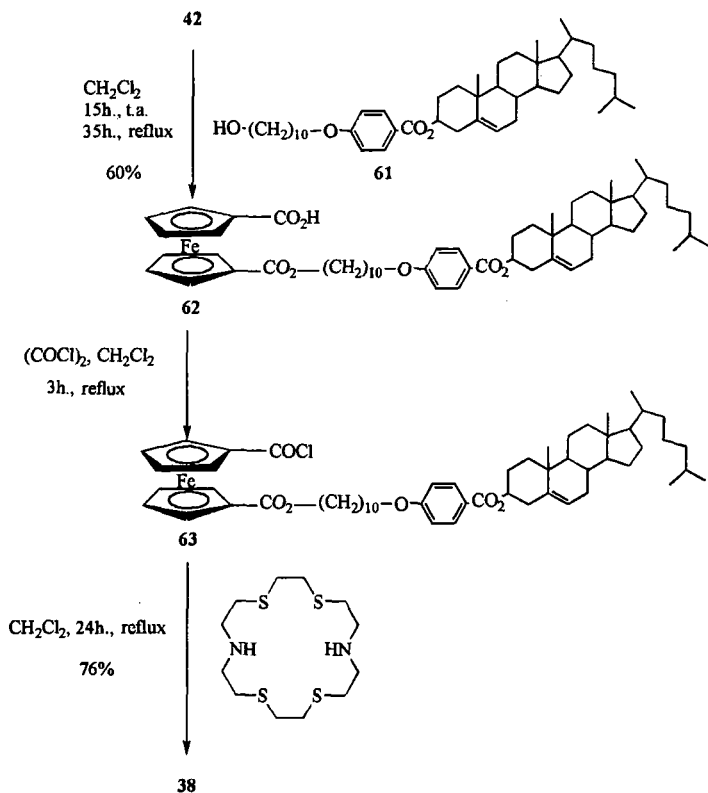


Schéma 5

Le 1,1'-dichlorocarboxyferrocène 42 est engagé dans la réaction d'estérification avec le composé 61 permettant la synthèse de l'acide 62 avec un rendement après purification et recristallisation de 60%.

Le composé 63 est préparé à partir de 62 et du chlorure d'oxalyte dans du dichlorométhane et quelques gouttes de pyridine pendant 3h. à reflux, puis est réagi avec le macrocycle 7,16-diaza-1,4,10,13-tétrathiacyclooctadécane pour donner le ligand 38 avec un rendement après purification et recristallisation de 76%.

A noter que la difficulté de ces synthèses réside essentiellement dans la purification des ferrocènes monoacides ainsi que des ligands, qui nécessitent à chaque fois plusieurs chromatographies. Le lavage des phases organiques réactionnelles avec une solution aqueuse ne permet pas l'hydrolyse totale des chlorures d'acide ou des anhydrides formés. Ces derniers sont particulièrement stables et ne s'hydrolysent que lentement au contact de la silice lors des différentes chromatographies.

3.2.2. PROPRIETES MESOMORPHES

Les motifs organiques du cholestérol **61** présentant du mésomorphisme ont déjà été rapportés dans la littérature.⁶³ Les macrocycles sont tous mésomorphes, ainsi que le monoacide **62**. Les températures et les enthalpies de transition sont décrites dans le tableau 3.

Tableau 3 Températures de transition [°C] et enthalpies de transition au deuxième chauffage (en italique) [kJ/mol].^{a)} Observation au microscope à lumière polarisée; ^{b)} pic large, valeur de l'enthalpie de transition correspondante à la somme S_A/N^* et N^*/I , ^{c)} enthalpie de transition au premier chauffage. C: phase cristalline; S_A : phase smectique A; N^* : phase nématique chirale; I: liquide isotrope.

Composé	C / S_A	S_A / I	S_A / N^*	N^* / I
36	48	78		
	<i>6</i>	<i>3</i>		
	<i>38.9^c</i>	<i>2.8^c</i>		
37	93	133		
	<i>9</i>	<i>3</i>		
62	137		167 ^a	171 ^a
	<i>40</i>			<i>2.9^b</i>
38	115	164		
	<i>85</i>	<i>8.9</i>		

La DSC du composé **36** est présentée dans la figure 38. Elle nous montre deux transitions, autant lors du chauffage que lors du refroidissement. Au chauffage, les transitions ont lieu à 48°C et à 78°C. Au refroidissement, nous avons un pic à 77°C et une déviation de la ligne de base correspondante à une Tg vers 40°C.

Par microscopie, le composé **36** lors du chauffage fond à partir de 50°C sous forme d'un fluide visqueux et isotropise à 80°C. Au refroidissement, une texture apparaît à partir de 79°C. La texture est très biréfringente et visqueuse, mais elle n'est pas identifiable. La photographie de la figure 39 montre la texture du composé **36** à 76°C lors du refroidissement.

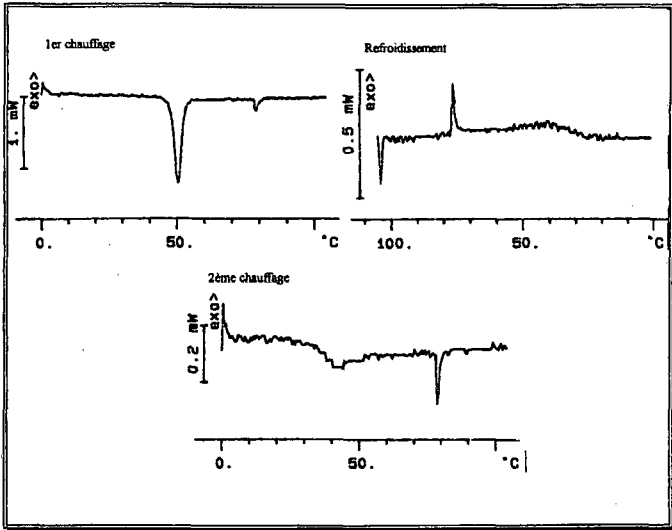


Figure 38 Courbe DSC du composé 36.

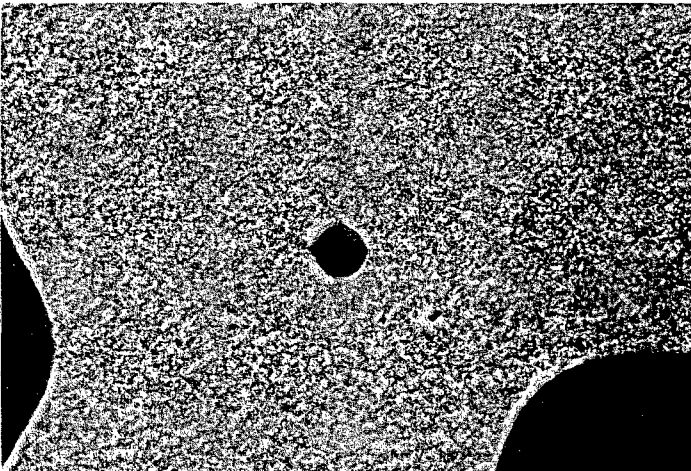


Figure 39 Texture de la phase liquide cristalline du composé 36 à 76°C lors du refroidissement.

La courbe DSC du composé 37 est présentée dans la figure 40.

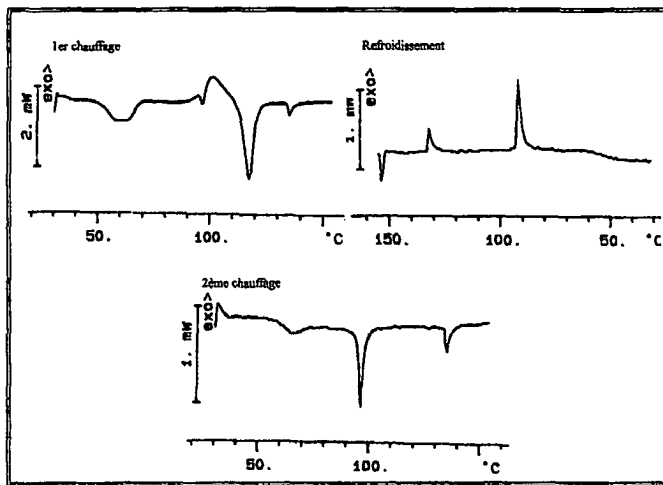


Figure 40 Courbe DSC du composé 37.

Pour le composé 37, nous observons, lors du premier chauffage, un premier pic large vers 60°C, ensuite une recristallisation vers 100°C suivie d'une nouvelle fusion à 117°C et de l'isotropisation à 135°C. Le deuxième chauffage montre une première transition large vers 65°C que nous pouvons attribuer à une transition solide-solide, puisqu'au microscope nous n'observons pas l'apparition d'une phase et que la texture n'est pas fluide; ensuite la fusion à 96°C et l'isotropisation à 135°C. Au refroidissement, nous avons deux transitions à 133°C et à 93°C, suivies d'une Tg vers 60°C.

Au microscope, le composé 37 fond complètement vers 118°C et isotropise vers 134°C. Au refroidissement, une texture très biréfringente apparaît vers 133°C avec des zones homéotropes et recristallise vers 90°C. La photographie de la figure 41 présente la texture obtenue pour le composé 37 à 132°C lors du refroidissement.

Des mesures aux rayons-X du composé 37 ont été effectuées pour nous aider à déterminer le type de mésophase. Le diffractogramme présente une bande diffuse dans la région des grands angles à 4.5 Å et une forte réflexion aux petits angles. La distance interlamellaire est de 61.8 Å à 95°C. Ceci nous indique que nous avons une phase de type smectique désordonnée (S_A ou S_C). D'autre part, les observations au microscope d'une texture avec des zones homéotropes nous indiquerait plutôt que la mésophase est de type S_A .

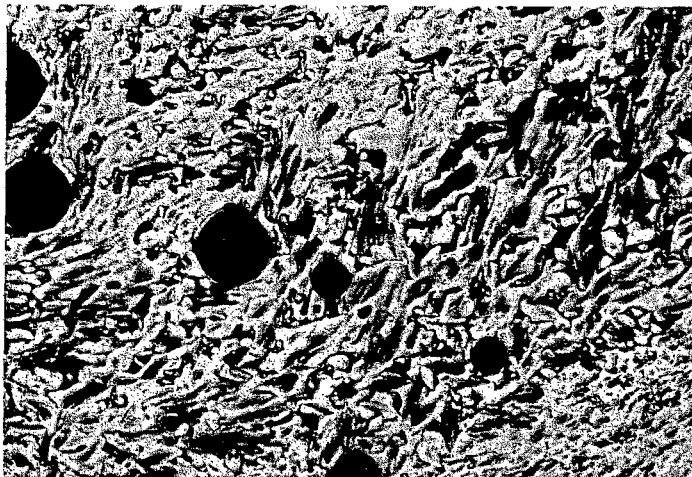


Figure 41 Texture de la phase liquide cristalline du composé **37** à 132°C lors du refroidissement.

Les composés **36** et **37** présentent des caractéristiques similaires, ce qui nous amène à proposer une phase S_A aussi pour le composé **36**.

Concernant le monoester **62**, une texture pouvant correspondre à une éventuelle "blue phase" a été observée lors d'un très lent refroidissement entre la phase isotrope et la phase cholestérique (sur une plage de 0.1 à 0.2 degrés). Ce type de phase a également été observé pour le composé **61** et pour ses intermédiaires.⁶³ Pour le comportement au refroidissement de **62**, la phase S_A est totalement homéotrope (pas de cristallisation, le produit solidifie dans la phase S_A).

Le ligand **38** présente lui aussi au refroidissement une phase S_A totalement homéotrope (pas de cristallisation, le produit solidifie dans la phase S_A). La photographie de la figure 42 montre la texture de la phase S_A du composé **38** lors du chauffage à 131°C.

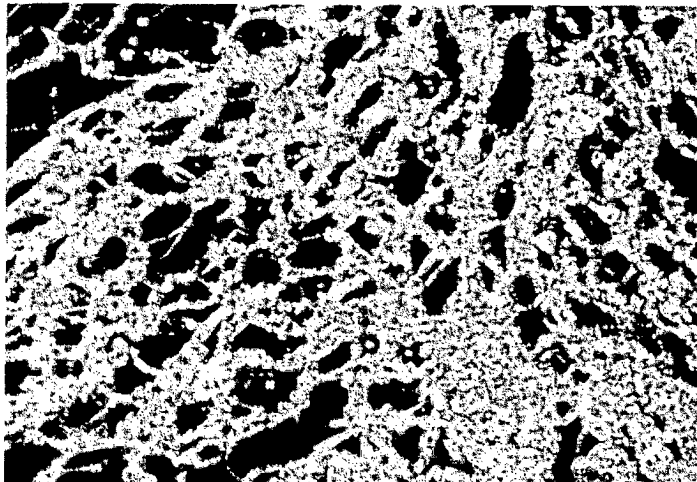


Figure 42 Texture de la phase S_A du composé **38** à 131°C lors du chauffage.

En résumé, le composé **36** montre une phase smectique A énantiotrope dans un domaine de 34°C, le composé **37** présente le même type de phase dans un domaine de 40°C et finalement le ligand **38** est aussi S_A énantiotrope dans une plage de 49°C. Ce dernier présente le domaine de mésomorphisme le plus étendu et les températures de transition les plus élevées dû à la présence du dérivé cholestéryle.

3.3.2. MESOMORPHISME DES COMPLEXES 39-41.

Les températures et enthalpies de transition des différents complexes sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 Températures de transition [°C] et enthalpies de transition (en italique) [kJ/mol] des complexes. ^{a)} Observation au microscope à lumière polarisée; ^{d)} décomposition à l'état liquide cristallin avant l'isotropisation. C: phase cristalline; S_A: phase smectique A; I: liquide isotrope.

Composé	C/S _A	S _A /I
39 ^a	147	220 ^d
40 ^a	130	182
41	160	>200 ^d
	<i>43</i>	<i>19</i>

Le composé **39**, par DSC, ne montre pas de transitions visibles. Au microscope, la fusion commence à 147°C présentant une texture très biréfringente et visqueuse avec des zones homéotropes jusqu'à 220°C où il commence à se décomposer sans avoir atteint l'isotropisation. La DSC, ainsi que les observations au microscope, ne nous permettent pas l'identification de la mésophase. Des études aux rayons-X de ce composé ont été effectuées pour déterminer le type de mésomorphisme. Le complexe **39** présente une bande diffuse dans la région des grands angles (4.5 Å) et une forte réflexion aux petits angles. La distance interlamellaire est de 65.1 Å à 140°C et 62.5 Å à 170°C. Ces résultats indiquent une phase de type smectique désordonnée (S_A ou S_C). La diminution de l'épaisseur des couches lorsque la température augmente est caractéristique d'une phase S_A et s'explique par un ordre décroissant des molécules dans les couches. L'observation de zones homéotropes au microscope nous indique aussi une phase plutôt S_A.

Le composé **40** ne présente pas de transitions visibles par DSC. Au microscope, nous observons à partir de 110°C le début de la fusion présentant une texture très lumineuse, vers 130°C nous avons une mésophase grise très visqueuse et à 182°C l'isotropisation. L'addition d'une deuxième chaîne alkyle, par rapport au composé **39**, a fait diminuer les températures de transition et a permis d'atteindre l'isotropisation sans décomposition. Le composé **40** étant très similaire au complexe **39** et présentant aussi une mésophase pratiquement homéotrope, nous concluons que sa mésophase devrait aussi être considérée S_A.

Quant au complexe **41**, même un chauffage très rapide (> 50°C/minute) n'a pas permis d'atteindre l'isotropisation sans une décomposition très importante.

En résumé, le composé **39** possède une phase S_A dans un domaine de 73°C, mais il se décompose avant d'arriver à l'isotropisation de même que **41** qui présente une phase S_A sur une plage de 52°C. Finalement, le complexe **40** présente une phase S_A dans un domaine de 52°C avec les températures les plus faibles.

3.4. DISCUSSION DES RESULTATS.

3.4.1. PROPRIETES MESOMORPHES

Nous avons synthétisé divers ligands et leurs complexes de cuivre (I). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5 Résumé des propriétés mésomorphes des composés avec le macrocycle [18]-N₂S₄.^d) Décomposition à l'état liquide cristallin avant l'isotropisation. C: phase cristalline; S_A: phase smectique A; I: liquide isotrope.

Composé	C/S _A	S _A /I	C/I
34	68	99	-
35	-	-	120
36	48	78	-
37	93	133	-
38	115	164	-
39	147	220 ^d	-
40	130	182	-
41	160	>200 ^d	-

Le ligand **34** avec du soufre comme hétéroatome offre un meilleur mésomorphisme que celui avec de l'oxygène **35**, contrairement aux produits synthétisés par Goodby¹² présentés dans l'Introduction (figure 12). Une explication possible serait que l'atome de soufre en ayant une taille plus grande que l'atome d'oxygène donne plus de rigidité au cycle, ce qui permettrait une conformation plus favorable vis-à-vis du ferrocène en stabilisant la mésophase. Cette explication serait confirmée par la complexation des ligands. Lorsqu'ils sont coordonnés par le métal, le domaine du mésomorphisme est élargi, ceci pourrait être dû à la plus grande rigidité de la molécule qui stabilise la mésophase et à des interactions intermoléculaires vu l'aspect ionique de la molécule.

Tous les ligands synthésisés présentent le même type de mésomorphisme, des phases S_A énantiotropes. Même le composé **38** avec des cholestéryles comme substituants latéraux, qui dans le cas du ferrocène monoester **62** présentait des phases S_A et N' . Les seules différences sont les températures de transition. Celles ci sont plus élevées pour le composé **38** dû à la présence du cholestérol.

Le ligand **36** avec deux chaînes alkyles latérales a les températures de transition les plus basses, mais le domaine de mésomorphisme reste environ le même que pour le ligand **34**. Dans le cas du composé **37**, qui possède six cycles aromatiques, les températures de transition sont plus élevées de même que le domaine de mésomorphisme de 10°C par rapport aux composés **34** et **36**. Cela est dû au fait que nous avons un système biphenyle qui stabilise la mésophase.

Pour les ligands complexés **39-41**, les températures de transition sont logiquement plus élevées, mais le domaine de mésomorphisme augmente aussi considérablement, ceci peut être dû à une rigidification de la structure par la coordination du métal et aux interactions coulombiennes.¹⁴

Il faut remarquer que l'introduction du métal n'induit pas de nouvelles mésophases, ceci peut être dû en partie aux températures de transition déjà trop élevées des complexes et à la structure en elle même de ces composés qui favorisent la formation de phases lamellaires. La formation de ces mésophases pourrait aussi être expliquée par la nature ionique de ces composés qui ont une séparation entre une partie polaire et une non polaire qui influence leur arrangement. La majorité de macrocycles coordonnés avec un métal décrits dans la littérature présentent des mésophases lamellaires.^{14,15}

3.4.2. ABSORPTION UV/VISIBLE.

Nous avons étudié l'absorption UV/visible des ligands libres et des complexes afin de déterminer les variations dues à la coordination du métal. Le tableau 6 présente les maxima enregistrés dans le dichlorométhane.

Tableau 6 Bandes d'absorption UV/visible; longueur d'onde λ [nm]; coefficient d'extinction molaire ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

Composé	λ_{max}	ϵ
36	450	698
38	448	592
40	454	639
41	451	587

La figure 43 présente le spectre d'absorption UV/visible comparatif des deux composés **36** et **40** entre 320 et 800nm. Le spectre UV/visible des composés **38** et **41** présente des courbes comparables.

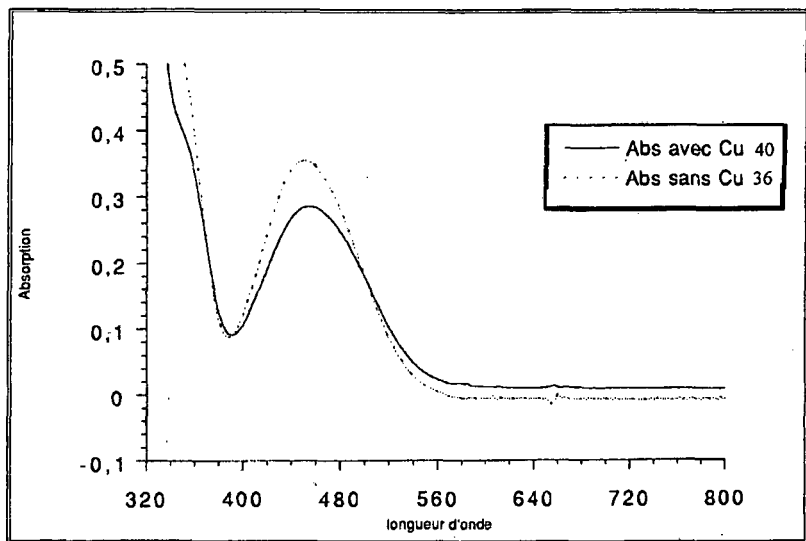


Figure 43 Spectres d'absorption UV/visible des composés **36** et **40**. Les concentrations sont pour le composé **36** de $5,08 \cdot 10^{-4}$ mol/l et pour le composé **40** de $4,46 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

De manière générale, nous pouvons conclure qu'il en résulte un léger déplacement bathochrome de 4nm pour le ligand coordonné au Cu(I), **40**. La complexation du cuivre ne perturbe que très légèrement les niveaux d'énergie électronique du ferrocène.

3.4.3. ANALYSES AUX RAYONS-X.

Les analyses aux rayons-X des différents macrocycles sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7 Résumé des résultats obtenus par diffraction aux rayons-X. Distance interlamellaire, d [Å] et longueur moléculaire à l'aide des modèles moléculaires CPK, l [Å].

Composé	d	l	d/l	mésophase
34	64.5 (à 80°C)	90	0.72	S_A
	69.4 (à 70°C)		0.77	
35	-	88.6	-	-
37	61.8 (à 95°C)			S_A
39	65.1 (à 140°C)	90	0.72	S_A
	62.5 (à 170°C)		0.69	

Pour tous les composés, sauf pour le composé 35 qui ne présente pas de mésomorphisme, nous obtenons des diffractogrammes avec une bande diffuse aux grands angles et une forte réflexion dans la région des petits angles qui sont caractéristiques des phases smectiques désordonnées (S_A ou S_C). La conclusion que ces molécules sont plutôt S_A a été fournie par des caractéristiques typiques à ce type de phases : l'observation au microscope de zones homéotropes dans certains composés, la diminution de la distance interlamellaire avec l'augmentation de la température qui indique une augmentation du désordre dans les couches et la similitude du comportement mésomorphe entre tous ces composés.

Les valeurs obtenues pour les distances interlamellaires sont toutes inférieures d'environ 30% par rapport aux longueurs moléculaires obtenues à l'aide des modèles moléculaires CPK. Certaines molécules ont leur distance interlamellaire dépendante de la température, ce phénomène a aussi été remarqué par Neve¹⁴ dans des macrocycles coordonnés au cuivre(I). Ces composés doivent présenter une structure repliée sur elle-même ou dont les chaînes alkyles sont placées de manière interdigitale, formant une structure très compacte.

Les études cristallographiques rapportées dans la littérature¹⁵ pour de tels composés présentent pour les ligands libres à l'état cristallin (figure 14) une structure calamitique avec les chaînes en conformation anti. Tandis que pour le complexe^{15,49} avec $AgPF_6$ (figure 15) montre une structure en forme de "U", avec les chaînes alkyles orientées du même côté. Ceci voudrait dire que le métal change la structure moléculaire du composé lorsqu'il est coordonné au métal, pour permettre comme dans le cas des molécules lyotropes de placer les têtes polaires d'un côté et les parties non polaires de l'autre. Ceci

pourrait très bien être notre cas, puisqu'au microscope nos molécules présentent des phases dont les textures sont similaires à celles des molécules lyotropes.

3.4.4. ETUDES ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSES 36 ET 40.

Nous avons voulu étudier l'influence dans le potentiel d'oxydation entre le ligand **36** et son complexe avec du Cu(I), **40**.

Les substituants sur le ferrocène jouent un rôle significatif dans son comportement électronique. Le ferrocène non substitué possède un potentiel d'oxydation de +0.44mV. Lorsque nous introduisons un groupement donneur d'électrons tel qu'un groupe méthyle, le potentiel d'oxydation diminue à +0.24mV; si par contre, nous introduisons un groupement accepteur d'électrons comme un groupement carboxylique, alors le potentiel d'oxydation augmente à 0.62mV.⁶⁵

Les études électrochimiques des composés **36** et **40** ont été effectuées par voltamétrie cyclique avec un fil d'argent comme électrode de référence, un électrode à disque de platine (5mm) comme électrode de mesure et un fil de platine comme électrode auxiliaire. L'électrolyte support utilise le tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAP) recristallisé dans l'éthanol. Les mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane. Des corrections ont été calculées pour donner les résultats par rapport à une électrode de calomel, laquelle ne peut pas être utilisée pendant toutes les manipulations car elle serait endommagée par la précipitation du ferrocène. Le tableau 8 présente les potentiels d'oxydation obtenus pour les composés **36** et **40**.

Tableau 8 Potentiels d'oxydation, $E^{\circ}_{1/2}$ [V], des composés **36** et **40**, par rapport à une électrode de référence au calomel.

Composé	$E^{\circ}_{1/2}$
36	0.86
40	0.86

Les deux composés présentent le même potentiel d'oxydation. Le ligand **36** montre un potentiel d'oxydation à +0.86V, cette valeur est beaucoup plus élevée que celle du ferrocène non substitué, +0.44V. Ceci est dû à la substitution du ferrocène par des groupements accepteurs d'électrons, tels que les groupements amide ou ester. Il faut remarquer, d'autre part, que lorsque le ligand **36** est coordonné au Cu(I) pour donner le complexe **40**, ceci n'influence en rien le potentiel d'oxydation contrairement aux exemples des ligands **25** et **26** décrits dans l'introduction (figure 32) qui ont leur potentiel déplacé à des valeurs plus positives par la complexation du Cu(II).⁴⁹

La figure 44 présente la courbe voltamétrique obtenue pour le composé **36**. Le complexe **40** montre le même type de courbe.

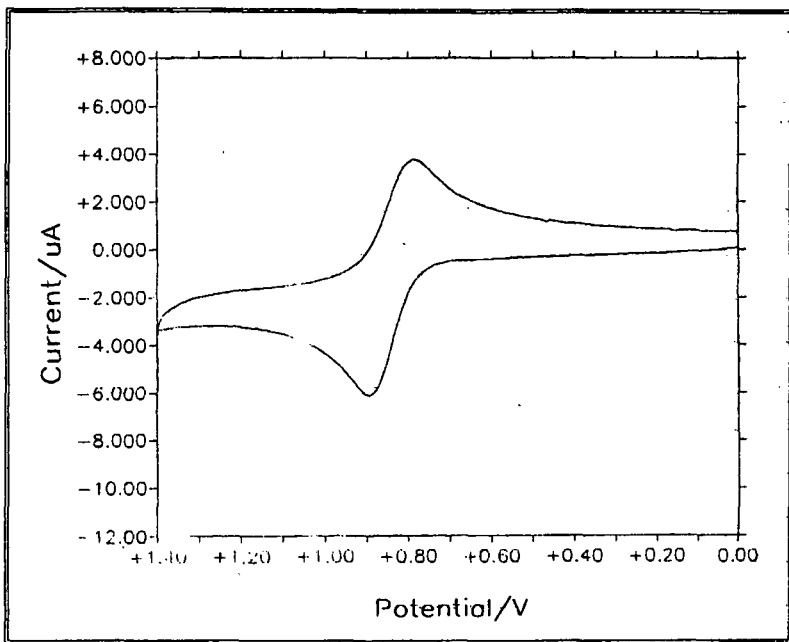


Figure 44 Courbe voltamétrique du ligand 36 obtenue à 200mV/s.

3.5. CONCLUSION.

D'après les divers ligands synthétisés, avec les macrocycles [18]-N₂S₄ ou [18]-N₂O₄ substitués par différents dérivés ferrocéniques, ainsi que les complexes avec le cuivre (I); nous pouvons conclure:

- Le mésomorphisme dans un tel système est meilleur lorsque nous avons le soufre comme hétéroatome.
- Tous les composés à partir du macrocycle [18]-N₂S₄ substitués par différents dérivés ferrocéniques présentent des phases énantiotropes du type S_A.
- La complexation des ligands avec le Cu(I) n'induit pas de nouvelles mésophases.
- Le comportement électronique n'est pas perturbé par la complexation du ligand avec le Cu(I), le potentiel d'oxydation restant le même.
- Les niveaux d'énergie électronique du ferrocène entre le ligand et le complexe ne présentent qu'une très légère perturbation qui se manifeste par un faible déplacement bathochrome.

4. ESSAIS D'INTRODUCTION DU FERROCENE DANS DES SYSTEMES INDUISANT DES PHASES DISCOTIQUES.

Dans l'Introduction, nous avons présenté des systèmes tels que des macrocycles polyamines ou des triphénylènes induisant des phases discotiques selon les substituants greffés.

Les systèmes macrocycliques [18]-N₆ sont discotiques lorsque, par exemple, ils sont substitués par des groupements alkanoyloxybenzène avec une chaîne alkoxy en para ou deux chaînes alkoxy latérales en position 3,4.

Dans notre travail, nous avons synthétisé des systèmes similaires, mais en introduisant des dérivés du ferrocène substitués en position 1,1'. Les premiers composés synthétisés sont présentés dans la figure 45.

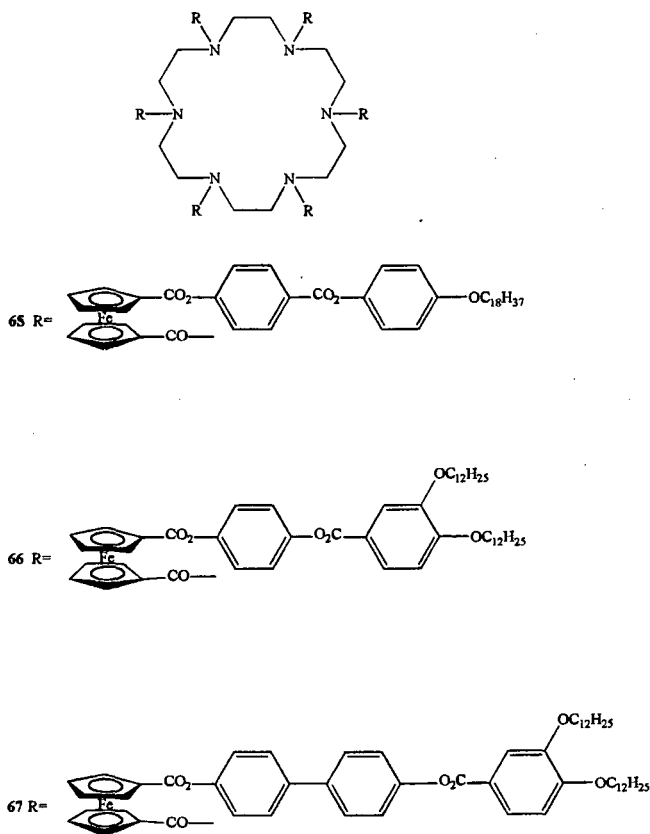


Figure 45 Systèmes macrocycliques [18]-N₆ substitués par des dérivés ferrocéniques.

4.1. SYNTHÈSE DES SYSTÈMES POLYAMINES HEXASUBSTITUÉS AVEC DU FERROCÈNE.

La synthèse de ces composés polyamines est présentée dans le schéma 6 :

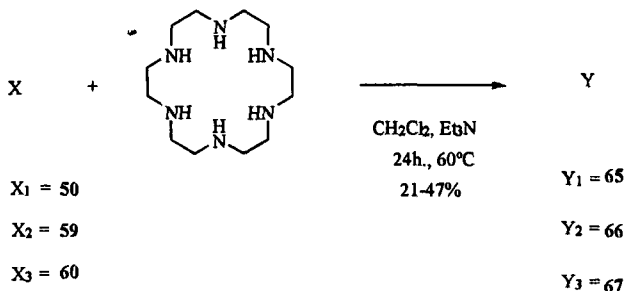


Schéma 6

Les macrocycles hexasubstitués sont obtenus par la condensation de 6.6 éq. des différents chlorures d'acides ferrocéniques avec 1 éq. du 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane dans du dichlorométhane avec de la triéthylamine.⁶⁰ Les chlorures d'acide sont synthétisés selon la méthode classique⁵⁹ présentée dans le schéma 3. Les macrocycles hexasubstitués 65-67 ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice.

4.1.1. MESOMORPHISME

Pour chacun des produits, nous avons effectué des mesures DSC et des observations au microscope à lumière polarisée. Aucun des produits n'est mésomorphe.

La DSC du composé 65 présente au premier chauffage une première fusion à 60°C, une recristallisation à 141°C et l'isotropisation à 200°C. Au deuxième chauffage, nous observons une recristallisation à 141°C et l'isotropisation à 200°C. Au refroidissement, nous avons une transition à 165°C et une T_g vers 110°C.

Au microscope, nous observons un produit très visqueux et biréfringent qui présente les mêmes transitions que celles observées par DSC.

Nous avons étudié le composé 65 par rayons-X. Il ne présente pas de mésomorphisme.

Le composé 66 ne présente aucune transition visible par DSC et au microscope nous n'observons aucune texture identifiable.

La DSC du composé 67 présente au premier chauffage deux transitions à 58°C et à 118°C suivies d'une recristallisation et l'isotropisation à 162°C. Le deuxième chauffage

Systèmes induisant des phases colonnaires

présente les mêmes transitions sauf celle à 58°C. Au refroidissement, nous observons deux transitions à 160°C et à 120°C.

Au microscope, nous avons un produit très visqueux qui ne présente pas de textures identifiables. Au chauffage à 130°C il fond, à 150°C il recrystallise et à 170°C il isotropise. Pour le refroidissement, nous observons à 170°C la recrystallisation.

4.2. SYSTEMES POLYAMINES AVEC UN DERIVE FERROCENIQUE.

Vu les résultats qui ne sont pas vraiment concluants obtenus pour la première série de composés, nous avons décidé de nous rapprocher des molécules décrites dans la littérature. Nous avons choisi une molécule équivalente à celle synthétisée par Malthête²² (composé 16, tableau 1). Dans notre cas, nous avons cinq groupements dodécyloxybenzoyle et une position libre où nous avons introduit un dérivé ferrocénique. La figure 46 présente les molécules synthétisées.

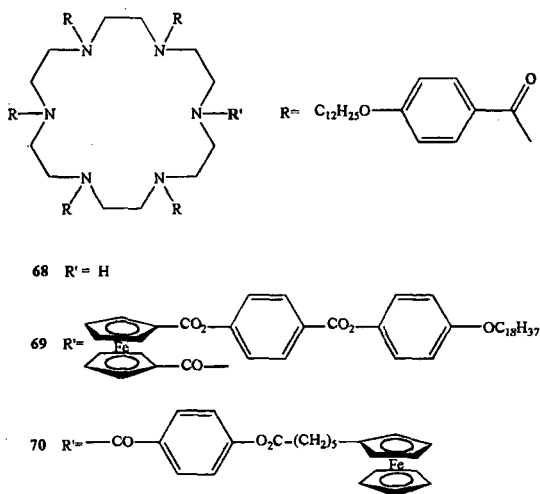


Figure 46 Systèmes macrocycliques [18]-N₆ substitués avec un seul dérivé ferrocénique.

4.2.1. SYNTHÈSE POLYAMINES MONOFERROCENIQUES.

Le macrocycle pentasubstitué est synthétisé d'après le schéma 7 :

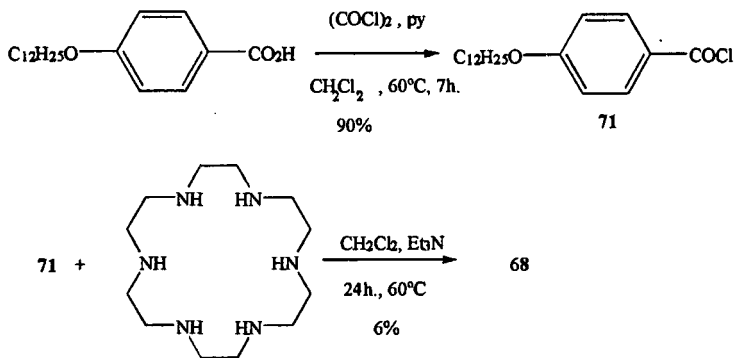


Schéma 7

Le composé **68** est obtenu par la réaction de 5 éq. du chlorure d'acide **71** avec 1 éq. du 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane en présence de triéthylamine.^{60,65,66} Le chlorure d'acide **71** est obtenu à partir de l'acide correspondant selon la méthode classique.⁵⁹ Ensuite, le produit final **68** est isolé difficilement après plusieurs chromatographies sur colonne de silice. Le rendement de la réaction est très faible dû aux différents produits secondaires formés.

L'introduction du ferrocène s'effectue selon la voie de synthèse décrite dans le schéma 8 :

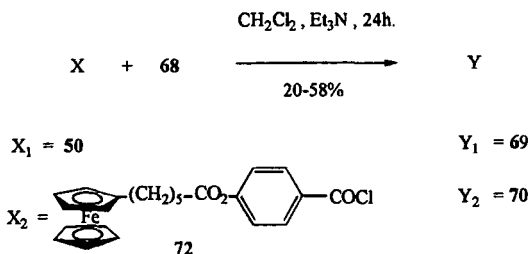


Schéma 8

Systèmes induisant des phases colonnaires

Nous formons les chlorures d'acide correspondants **50** et **72** selon la méthode classique⁵⁹ décrite antérieurement et nous les faisons réagir avec le macrocycle pentasubstitué **68** à 0°C avec de la triéthylamine dans du dichlorométhane.^{60,65,66} Nous laissons revenir à température ambiante. Nous purifions les composés **69** et **70** par chromatographie sur colonne de silice. La réaction s'effectue à basse température pour éviter la formation d'anhydrides qui ne nous permet pas d'avoir des rendements de réaction convenables.

Le dérivé ferrocénique **50** est obtenu selon la méthode présentée dans le schéma de synthèse 3 (paragraphe 3.1.1.). Le composé **73** a été synthétisé pour la première fois dans notre département par Schweissguth,⁶⁷ la voie de synthèse est décrite dans le schéma 9 :

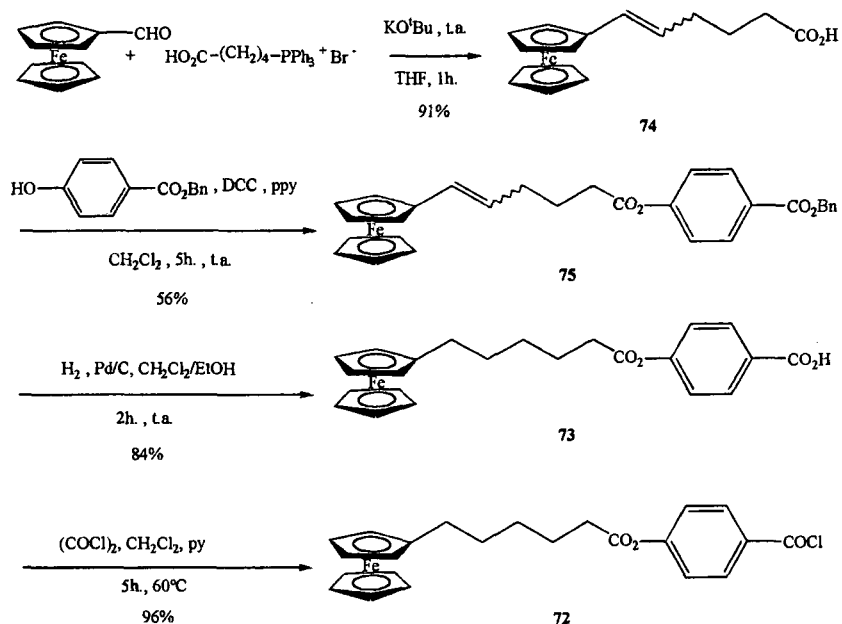


Schéma 9

Le composé **73** est obtenu à partir de la réaction du ferrocène-carboxaldéhyde avec le (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium dans du tétrahydrofurane avec du potassium tert-butoxide pour donner l'acide **74**.⁶⁷ Ce dernier, par réaction avec l'hydroxybenzoate de benzyle dans le dichlorométhane avec de la DCC et la ppy comme catalyseur, nous donne l'ester protégé **75**.⁵⁸ Celui-ci, selon la méthode classique d'hydrogénation, nous permet d'obtenir l'acide correspondant **73**.

4.2.2. PROPRIETES MESOMORPHES.

Aucun des composés faisant partie de cette dernière série n'est mésomorphe.

Les mesures DSC de ces produits ne présentent pas de transitions visibles à part la fusion pour le composé **69** à 112°C et pour le composé **70** à 115°C.

Au microscope à lumière polarisée, nous n'observons aucun indice de mésomorphisme. Tous les composés se caractérisent par une consistance très visqueuse.

4.3. SYSTEME TRIPHENYLENE

Pour diminuer la flexibilité des structures synthétisées avec le macrocycle [18]-N₆, il est nécessaire de substituer le cœur de la molécule par une structure beaucoup plus rigide. Ceci nous a amené à choisir le triphénylène. Ce composé pourrait stabiliser la molécule. Les molécules synthétisées sont présentées dans la figure 47.

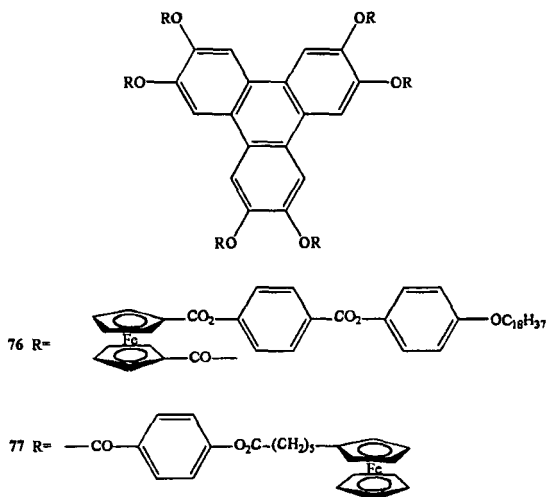


Figure 47 Composés du triphénylène substitués par des dérivés ferrocéniques.

4.3.1. SYNTHÈSE DES DERIVES DU TRIPHENYLENE.

Le schéma 10 présente la voie de synthèse des différents composés du triphénylène.

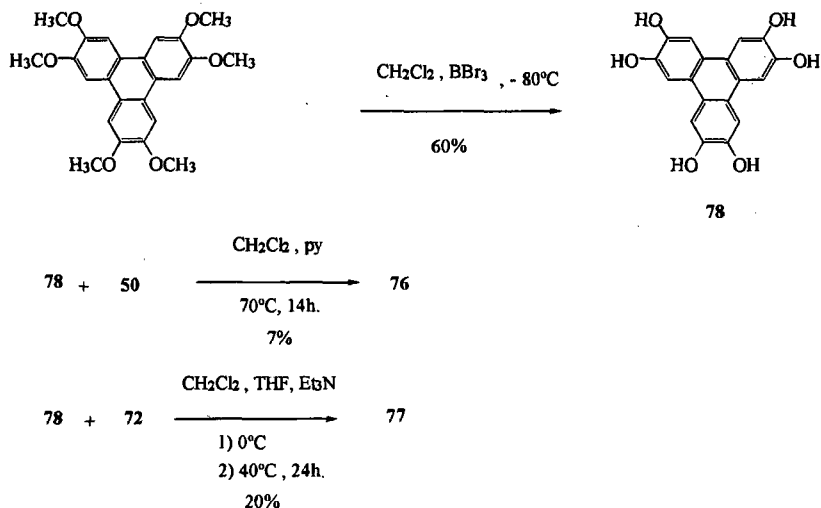


Schéma 10

Tout d'abord, nous synthétisons le hexahydroxy 78 par réaction du hexaméthoxytriphénylène avec du tribromure de bore dans du dichlorométhane à -80°C.³⁴ Ensuite, les esters 76 et 77 sont obtenus par la condensation des chlorures d'acide correspondants, 50 et 72, avec le composé 78. Dans le cas du chlorure d'acide 50, la réaction se passe dans du dichlorométhane avec de la pyridine qui nous sert comme base et comme solvant pour le composé 78.³⁴ Pour le chlorure d'acide 72, nous utilisons de la triéthylamine au lieu de la pyridine et comme solvant nous utilisons le dichlorométhane pour le ferrocène et du tétrahydrofurane pour le composé 78.³⁵

4.3.2. MESOMORPHISME

La DSC du composé 76 présente au premier chauffage deux transitions à 45°C et à 207°C. Cette dernière correspond à l'isotropisation. Au deuxième chauffage, nous observons aussi deux transitions à 40°C et à 158°C. Au refroidissement, nous avons aussi deux transitions une à 152°C et la deuxième qui apparaît comme un double pic à 42°C.

Systèmes induisant des phases colonnaires

Lorsque nous l'observons au microscope à 234°C, il isotropise. Au refroidissement, vers 170°C nous observons une texture non identifiable et vers 130°C il recristallise.

Nous avons effectué des études aux rayons-X de ce composé. Il présente une bande diffuse aux grands angles et une forte réflexion aux petits angles, avec une distance interlamellaire de 55.8 Å à 80°C et 56.1 Å à 150°C. Ces résultats indiquent une structure a priori lamellaire.

Par contre, le composé **77** ne présente pas de mésomorphisme. La DSC montre un pic correspondant à la fusion vers 162°C.

Au microscope à lumière polarisée lorsque nous le chauffons, il fond à 171°C. Au refroidissement, il recristallise à 158°C.

4.4. DISCUSSION DES RESULTATS.

Les macrocycles [18]-N₆ hexasubstitué avec des dérivés ferrocéniques synthétisés ne présentent pas de mésomorphisme. Si nous comparons les molécules synthétisées ici, à celles décrites dans la littérature par Malthête²² et Lattermann²⁸, les principales différences que nous pouvons remarquer sont:

- La structure du ferrocène a une épaisseur de 3.32 Å.
- Le ferrocène est lui-même substitué de manière non coplanaire en position 1,1'.
- Le grand nombre de conformations possibles avec six dérivés ferrocéniques selon leur position au-dessous ou au-dessus du cycle.

Dans notre cas, le cœur flexible du macrocycle permet aux molécules d'adopter un grand nombre de conformations différentes rendant l'interaction intercyclique beaucoup plus difficile et de même pour la stabilisation d'une mésophase.

L'épaisseur des molécules synthétisées par Malthête²² avec six substituants dodécyloxybenzoyles est beaucoup moins grande. De plus, leurs substituants en étant planaires n'ont pas différentes conformations possibles et cela permet une meilleure interaction et une stabilisation de la mésophase.

Pour la série de composés [18]-N₆ avec un seul dérivé ferrocénique, nous pouvons conclure que a priori même un seul substituant ferrocène ne permet pas la formation de mésophases. D'autre part, de tels systèmes sont très intéressants pour la seule raison que dans la position libre nous pouvons introduire différents substituants induisant de nouvelles propriétés. Par exemple, des fonctions polymérisables ou un cœur dendritique qui permettrait d'avoir plusieurs macrocycles vers l'extérieur ou peut être encore un substituant chiral.

Lorsque nous avons introduit un système rigide comme le triphénylène au centre de la molécule, les problèmes sont pratiquement les mêmes. L'épaisseur du ferrocène et le système non coplanaire de ses substituants ainsi que les différentes conformations

Systèmes induisant des phases colonnaires

possibles par rapport au cycle font que nous n'arrivons toujours pas à stabiliser les phases.

4.5. CONCLUSION.

Autant les systèmes macrocycliques [18]-N₆ avec un cœur flexible que le triphénylène avec un cœur rigide, lorsqu'ils sont substitués par des dérivés ferrocéniques, défavorisent la formation de mésophases. Ceci est dû au grand nombre de conformations possibles dans des telles molécules qui font diminuer considérablement les interactions intermoléculaires.

5. CHIRALITE PLANAIRE DU FERROCENE.

Le ferrocène disubstitué en position 1,3 de manière non-symétrique, présenté ci-dessous, a été synthétisé la première fois par Santiago⁵⁵ dans notre département (figure 48). Ce composé racémique possède un mésomorphisme intéressant.

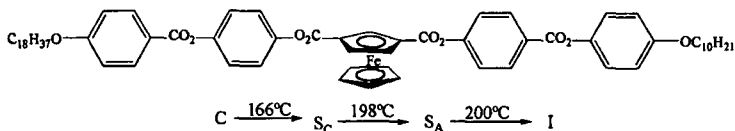


Figure 48 Dérivé non-symétrique du ferrocène disubstitué en position 1,3.

La résolution optique de ce composé permettrait l'obtention du diester optiquement pur avec une chiralité planaire et l'obtention d'une phase S_C .

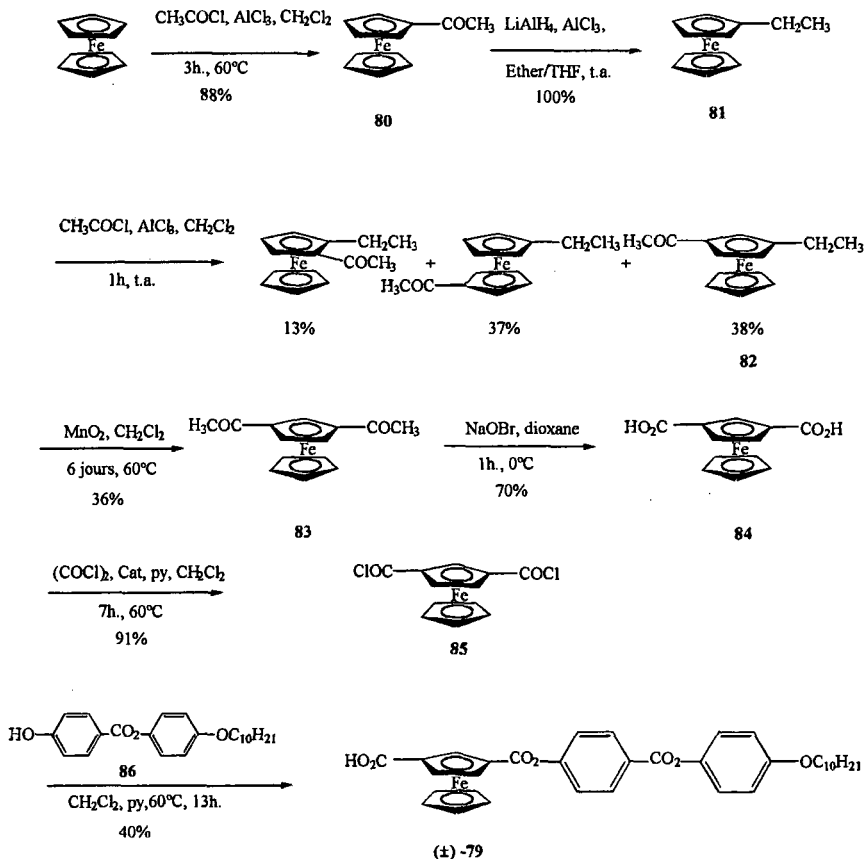
5.1. SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ CHIRAL OPTIQUEMENT PUR.

Nous avons synthétisé d'abord le ferrocène monoacide (\pm)-79 selon le schéma 11.

L'acétylation du ferrocène avec du chlorure d'aluminium et du chlorure d'acétyle dans le dichlorométhane permet d'obtenir l'acétylferrocène **80**⁶⁷ qui est réduit avec l'hydruure de lithium aluminium et le chlorure d'aluminium en éthylferrocène **81**.⁶⁸ La deuxième acétylation du ferrocène donne les trois isomères de l'acétyléthylferrocène qui sont séparés par chromatographie sur colonne de silice.^{69,70} L'isomère de l'acétyléthylferrocène **82**, ainsi isolé, est oxydé en diacétylferrocène **83** avec du MnO_2 .^{69,71,72} Ce dernier est oxydé en diacide **84** à l'aide de $NaOBr$ dans le dioxane⁷³ et ensuite transformé en 1,3-dichlorocarboxyferrocène **85** avec le chlorure d'oxalyle et de la pyridine dans le dichlorométhane.⁵⁷ La monoestérification est effectuée par la réaction du composé **85** avec le phénol **86** dans le dichlorométhane en présence de la pyridine pour donner le produit final (\pm)-79.^{55,74}

La synthèse du phénol **86** a été décrite dans la littérature.⁴¹

Chiralité planaire du ferrocène



L'intermédiaire chiral (±)-79 offre les meilleures conditions pour la résolution optique pour deux raisons:

- le caractère asymétrique du ferrocène est très prononcé.
- la fonction carboxylique libre offre de nombreuses possibilités pour la réalisation du dédoublement, notamment par la formation de sels ou par la synthèse de dérivés avec des composés optiquement purs (obtention de diastéréoisomères).

Chiralité planaire du ferrocène

Le schéma 12 montre la méthode de dédoublement que nous avons suivie.

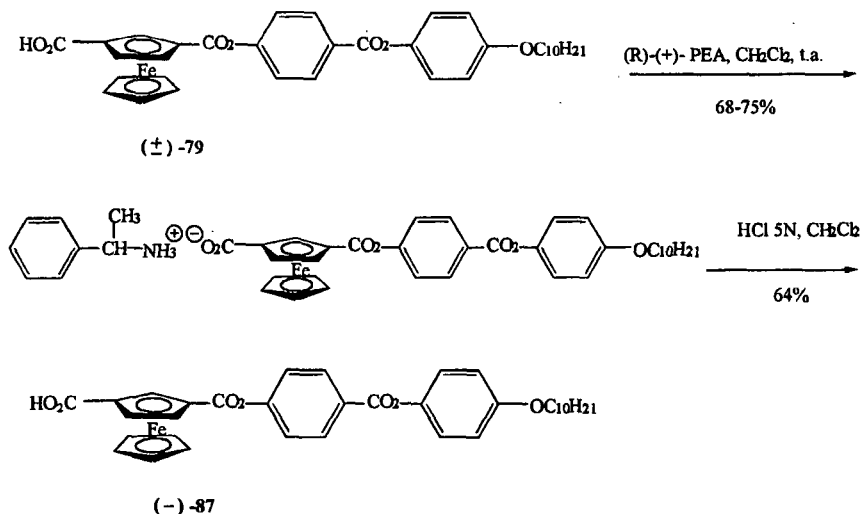


Schéma 12

Le monoacide (±)-79 réagit avec la (R)-(+)-phényléthylamine dans le dichlorométhane pour former le sel diastéréomérique. Le sel est recristallisé dans le CH₂Cl₂/acétone (1:1) et ensuite par hydrolyse acide avec du HCl 5N, nous obtenons le monoacide (-)-87 dédoublé qui est recristallisé dans le CH₂Cl₂/hexane. Le monoacide (-)-87 sera ensuite estérifié pour donner le diester optiquement actif (+)-88, schéma 14.

5.2. DETERMINATION DE LA PURETE OPTIQUE.

Un paramètre impératif est la détermination de la pureté optique qui peut se faire tant au niveau du monoacide (-)-87 que du diester (+)-88 (schéma 14), la réaction d'estérification n'altérant en rien la pureté optique. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le dédoublement, nous avons choisi de déterminer la pureté optique au niveau du monoacide (-)-87.

Le but est donc la mise au point d'une ou plusieurs méthodes analytiques permettant de quantifier la pureté optique du monoacide (-)-87 après dédoublement.

Dans un premier temps, des esters du composé racémique (±)-79 avec des alcools chiraux, tels que le (+)-phényléthanol ou le (-)-2-octanol, ont été synthétisés. Cependant, la réaction d'estérification est lente et d'un rendement très faible. Pour ces raisons, la synthèse des diesters a été abandonnée, bien que la RMN-¹H des diesters obtenus a montré un

Chiralité planaire du ferrocène

dédoublément de certains signaux qui permettrait une détermination de la pureté optique par cette technique.

La synthèse d'amides du composé (\pm)-**79** avec des amines chirales, telles que la (R)-(+)-1-phényléthylamine, la (-)-N-méthyl-1-phényléthylamine ou la (+)-1-(1-naphtyl)éthylamine, se déroule beaucoup plus rapidement avec des meilleurs rendements. Les amides obtenus sont de bons candidats à la détermination du rapport diastéréoisomères soit par l'analyse RMN- ^1H , soit par chromatographie HPLC, ou par les deux méthodes. Parmi ceux-ci, l'amide obtenu avec la (R)-(+)-1-phényléthylamine ((R)-(+)-PEA) est nettement le dérivé le plus approprié par ses rendements.

Nous avons préparé le dérivé du composé (-)-**87** avec la (R)-(+)-PEA en deux étapes selon le schéma 13.

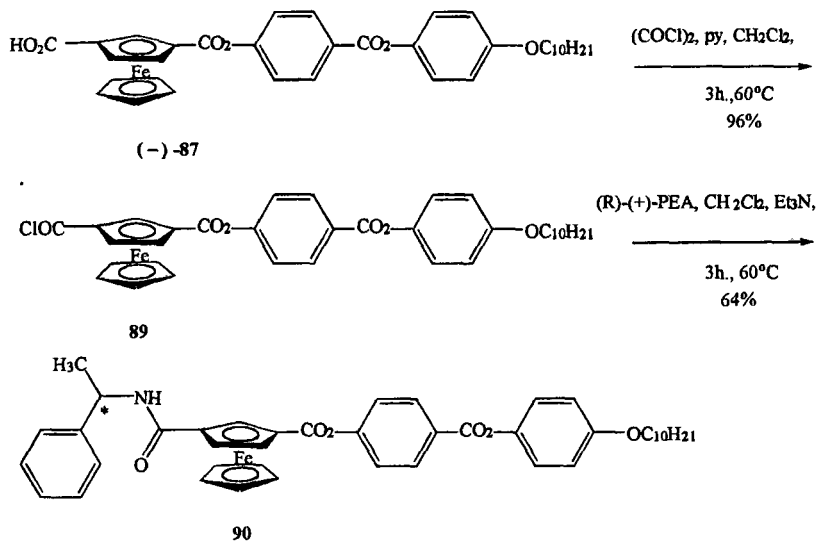


Schéma 13

Le monoacide (-)-**87** est transformé en chlorure d'acide **89** avec le chlorure d'oxalyle et de la pyridine dans le dichlorométhane à reflux. Le composé **89** réagit ensuite avec la (R)-(+)-PEA et de la triéthylamine dans le dichlorométhane à reflux pendant 3h. pour former le composé **90**. Un lavage avec successivement des solutions diluées de HCl et de NaHCO_3 permet d'obtenir, après séchage et élimination du solvant, un échantillon d'une pureté chimique très suffisante pour la détermination du rapport diastéréomérique par RMN- ^1H et par HPLC. Si nécessaire, l'amide **90** peut être purifié par colonne chromatographique sur silice. A relever qu'aucune différence significative (<1%) dans les valeurs de l'excès diastéréomérique n'a été observée pour un même échantillon de l'amide **90** analysé après lavage uniquement et analysé après lavage et purification chromatographique.

5.2.1. DETERMINATION DE LA PURETE OPTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE HPLC.

Deux phases inverses (RP-C₁₈ & RP-C₈) ont été testées pour la séparation des deux diastéréoisomères de l'amide 90 ainsi que différents solvants et mélanges de solvants (binaires et tertiaires).

L'utilisation d'une phase très hydrophobe (RP-C₁₈) avec un solvant de polarité élevée permet une bonne séparation mais avec des temps de rétention trop longs, donc des pics trop larges pour une détermination précise par intégration. Le meilleur compromis est obtenu en utilisant la phase RP-C₁₈ avec un mélange CH₃CN/H₂O (80:20) comme éluant. Ces conditions permettent l'obtention d'une séparation des pics presque à la ligne de base, surtout lorsqu'un des deux diastéréoisomères est présent en très faible quantité. Deux chromatogrammes sont présentés, le premier pour l'amide 90 obtenu à partir du monoacide (±)-79 racémique (figure 49a) et le deuxième pour l'amide 90 obtenu à partir du monoacide (-)-87 de pureté optique élevée (excès diastéréoisomérique ≥93%) (figure 49b).

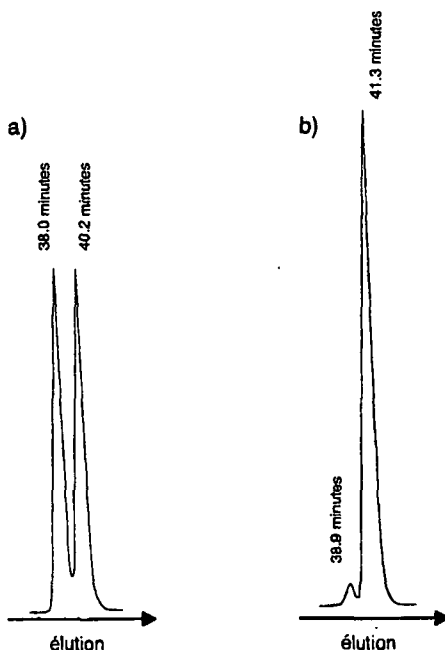


Figure 49 Chromatogrammes HPLC de la séparation des diastéréoisomères de l'amide 90, a) à partir du monoacide (±)-79 racémique et b) à partir du monoacide (-)-87 de pureté optique élevée. Précolonne: Macherey-Nagel Nucleosil 120 RP-C₁₈ 30x4 mm. Colonne: Macherey-Nagel Nucleosil 120 RP-C₁₈ 250x4 mm. Phase mobile: CH₃CN/H₂O (80:20) 1.5 ml/min.

Chiralité planaire du ferrocène

D'autres essais d'analyse par HPLC ont été effectués sur le monoacide (\pm)-79 en utilisant une phase stationnaire chirale. Le ferrocène étant connu pour former des complexes d'inclusion avec les β -cyclodextrines, celles-ci étant chirales et la chiralité du composé (\pm)-79 étant située sur le ferrocène (chiralité planaire), nous avons tout naturellement porté notre choix sur une phase stationnaire contenant des β -cyclodextrines comme groupes chiraux. Si les énantiomères ont pu être effectivement séparés sur une telle phase (figure 50), la qualité des pics obtenus ne permet pas une détermination quantitative des deux antipodes par cette méthode.

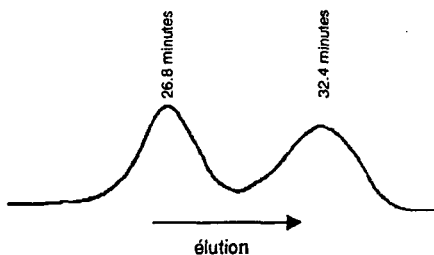


Figure 50 Chromatogrammes HPLC de la séparation des énantiomères du monoacide (\pm)-79 racémique sur une phase chirale. Colonne: Macherey-Nagel Nucleodex β -OH ET 200x4 mm. Phase mobile: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (90:10) 1.0 ml/min.

5.2.2. DETERMINATION DE LA PURETE OPTIQUE PAR SPECTROSCOPIE RMN-¹H.

Le spectre RMN-¹H (200MHZ, acétone deutérée) de l'amide 90 obtenu à partir du monoacide (±)-79 racémique est présenté dans la figure 51.

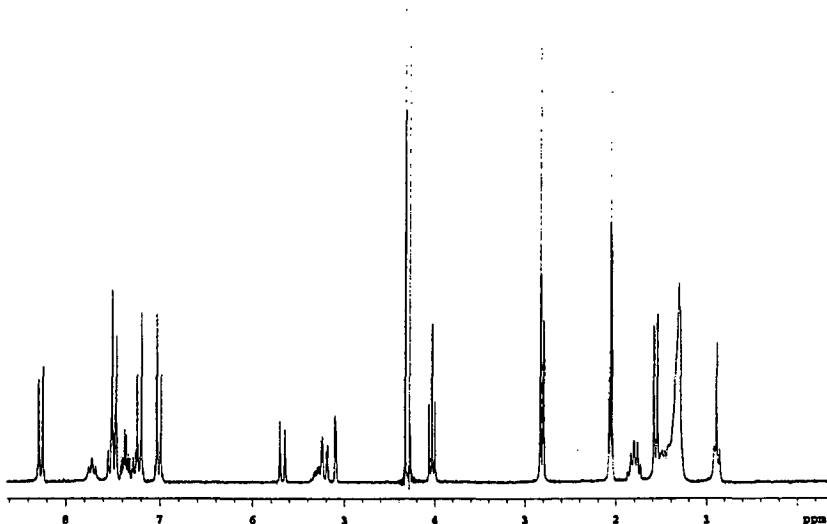


Figure 51 Spectre RMN-¹H du mélange équimolaire des deux diastéréoisomères de l'amide 90.

Une interprétation du spectre par découplage et RMN-¹H à deux dimensions a permis d'identifier chaque signal de la partie ferrocénique. Nous avons attribué les positions aux différents carbones ferrocéniques de l'amide 90 (figure 52).

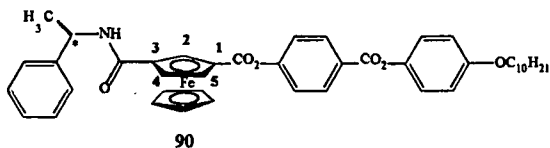


Figure 52 Positions des carbones ferrocéniques de l'amide 90.

Sur l'ensemble du spectre, quatre signaux sont clairement dédoublés. Cela est clairement mis en évidence par les agrandissements des spectres RMN-¹H de l'amide 90 obtenu à partir du monoacide (±)-79 racémique et à partir du monoacide (-)-87 de pureté optique très élevée

Chiralité planaire du ferrocène

dans la zone des signaux dus au ferrocène (figure 53) et dans la zone du signal dû au groupe amide (figure 54).

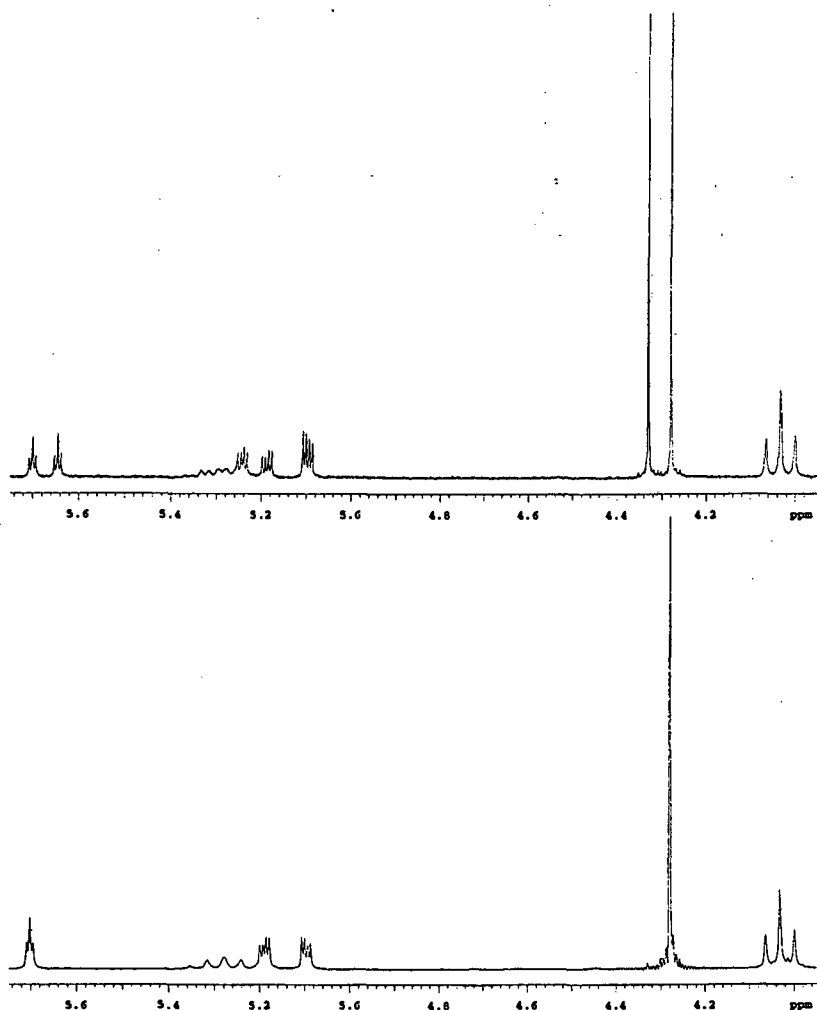


Figure 53 Partie du spectre RMN- ^1H de l'amide 90. Le premier spectre est le mélange équimolaire des deux diastéréoisomères, le deuxième spectre montre un seul diastéréoisomère.

Chiralité planaire du ferrocène

Dans le premier spectre de la figure 53 nous pouvons observer:

- Les cinq protons du cyclopentadiényle non-substitué du ferrocène donnent deux singulets à 4.28 et 4.33 ppm.
- Le proton en position 4 du ferrocène (en α de l'amide) donne deux doublets de doublets à 5.19 et 5.24 ppm mais qui chevauchent malheureusement le signal du proton du carbone asymétrique ($CHCH_3$).
- Le proton en position 2 du ferrocène donne deux triplets à 5.65 et 5.70 ppm.
- Étonnement, tous les signaux des protons du ferrocène sont dédoublés à une exception, celui correspondant au proton en position 5 (en α de l'ester) à 5.10 ppm. Ce doublet de doublet est identique pour les deux diastéréoisomères.

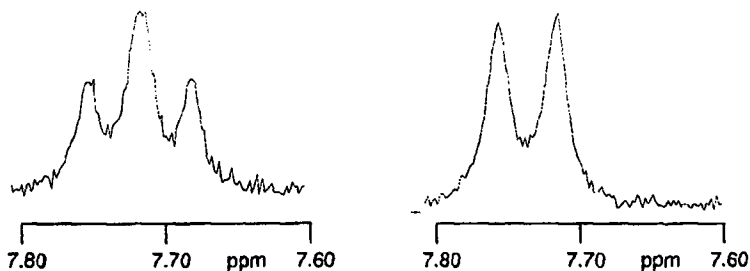


Figure 54 Signal RMN- 1H du proton de l'amide **90**. Le spectre à gauche est d'un mélange équimolaire des deux diastéréoisomères, le spectre à droite est d'un seul diastéréoisomère.

Dans le spectre de gauche de la figure 54, nous pouvons remarquer:

- Le proton de la fonction amide (NH) donne deux doublets relativement larges à 7.70 et 7.74 ppm qui se chevauchent l'un l'autre.

Il y a donc deux signaux parfaitement dédoublés qui permettent une détermination de l'excès diastéréoisomérique. Parce qu'il est singulet et très intense, le signal dédoublé des cinq protons du cyclopentadiényle non-substitué du ferrocène à 4.28 et 4.33 ppm est celui qui se prête le mieux à la mesure du rapport diastéréoisomérique.

En plus de ces quatre signaux clairement dédoublés, d'autres signaux (dus aux protons du groupe phényléthyle) montrent également un léger dédoublement mais trop faible et d'une multiplicité trop élevée pour être utilisés pour un dosage.

Chiralité planaire du ferrocène

Il faut encore signaler que quelques essais de détermination de la pureté optique par RMN-¹H ont été effectués directement sur le monoacide (±)-79, en utilisant des complexes chiraux d'europium. Ceux-ci n'ont pas permis de dédoubler un seul signal, mais seul un élargissement de tous les pics a été observé.

5.2.3. COMPARAISON DES METHODES HPLC ET RMN-¹H.

Finalement, il convient d'évaluer les deux méthodes d'analyses développées dans ce travail pour la détermination de la pureté optique du monoacide (-)-87 par mesure de l'excès diastéréoisomérique de son dérivé amide 90. Le tableau 9 présente quelques valeurs d'excès diastéréoisomériques obtenues par HPLC et RMN-¹H pour trois amides (le dérivé 1 a été obtenu à partir du monoacide (±)-79 racémique et les deux autres dérivés à partir de fractions de monoacide (-)-87 enrichis).

Tableau 9 Comparaison d'excès diastéréoisomériques (ed) obtenus par HPLC et RMN-¹H.

Dérivé	ed [%] (HPLC)	ed [%] (RMN)
1	0.8	0.2
2	>99	96.7
3	>99	96.6

La comparaison entre les valeurs ed obtenues par HPLC et RMN-¹H montre que celles-ci varient entre elles au maximum de 2% (surtout lorsqu'elles sont proches de 100%), avec des valeurs toujours plus élevées pour l'HPLC.

Dans ce tableau, les dérivés 2 et 3 ont été obtenus à partir du même échantillon de monoacide enrichi (-)-87. Le faible écart pour le ed mesuré entre ces deux dérivés montre bien la validité de la méthode de dérivatisation.

5.3. MESURES CD, UV/VISIBLE ET DE POLARIMETRIE POUR LE MONOACIDE (-)-87.

Un paramètre essentiel qui nous reste encore à voir est la connaissance de la configuration absolue de l'antipode synthétisé.

Nous avons effectué des mesures de dichroïsme circulaire (CD), des spectres UV/visible ainsi que des mesures de polarimétrie du monoacide (-)-87.

Chiralité planaire du ferrocène

Le tableau 10 montre les résultats obtenus par dichroïsme circulaire avec une cuve de 1cm et une vitesse de 50nm/min pour le monoacide (-)-87 à une concentration de $1.464 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans le dichlorométhane.

Les valeurs sont calculés à partir de la relation suivante:

$$\Delta\epsilon = \frac{\phi}{l \cdot c \cdot 33000}$$

ϕ = absorbance

l = longueur de la cuve (cm).

c = concentration (mol/l).

Tableau 10 Valeurs de $\Delta\epsilon$ et ϵ obtenues pour l'acide (-)-87 avec un ee $\geq 96\%$.

λ [nm]	$\Delta\epsilon$	λ [nm]	ϵ
430	-0.33	454	336
359	1.01	354	1508

La figure 55 montre le spectre CD de l'acide (-)-87.

Les mesures UV/visible de l'acide (-)-87 ont été effectuées dans une cuve de 1 cm en quartz avec le dichlorométhane comme solvant. Le spectre montre deux maxima à 354nm et 454nm, avec des coefficients d'extinction molaire (ϵ) de 1508 et 336, respectivement. Les résultats sont résumés dans le tableau 10. La figure 56 montre la spectre UV/visible de l'acide (-)-87 avec une concentration de $1.46 \cdot 10^{-3} \text{M}$, qui nous a permis de calculer la valeur de ϵ à 454nm. Le calcul du ϵ à 354nm a été effectué avec une solution $1.16 \cdot 10^{-4} \text{M}$, le spectre correspondant présente le même type de courbe que celui de la figure 56.

Nous avons aussi mesuré le pouvoir rotatoire spécifique ($[\alpha]_D$) de l'acide (-)-87 avec une cuve de 10cm et une concentration de 0.4489g/100ml dans 5ml de dichlorométhane. La valeur a été mesurée à la longueur d'onde du sodium (589nm) et la valeur de $[\alpha]_D$ est de -18 pour un angle de -0.082° . Il faut remarquer que l'angle de mesure est faible. Donc, les fluctuations dans la mesure sont assez grandes.

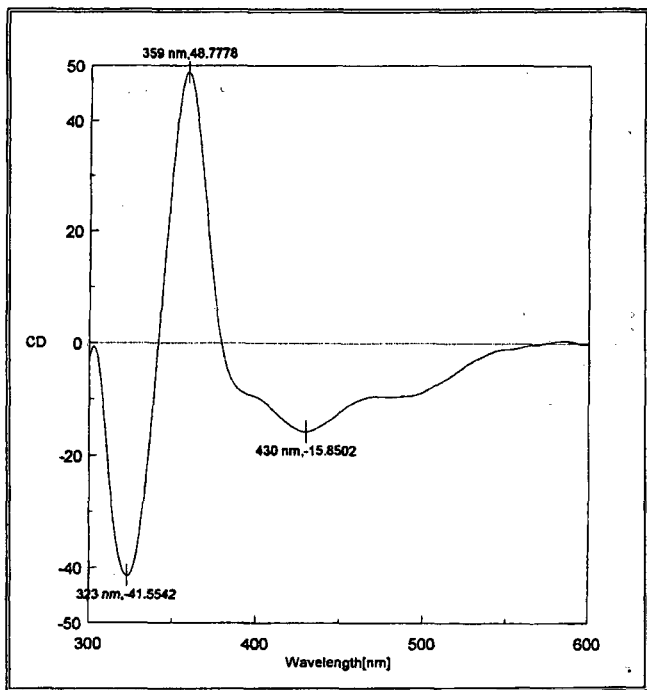


Figure 55 Spectre CD de l'acide (-)-87.

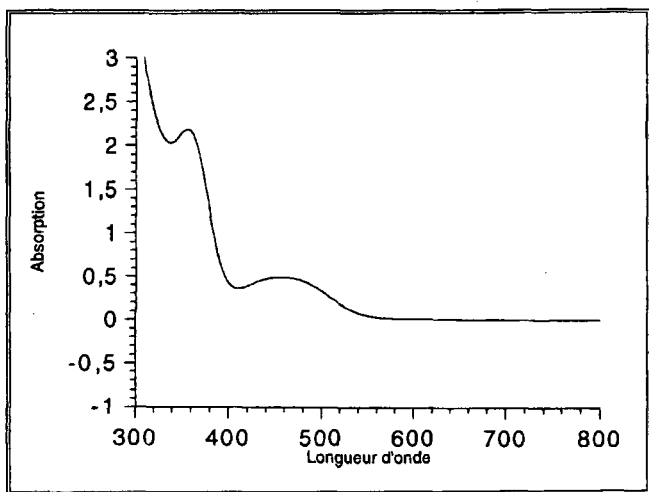


Figure 56 Spectre UV/visible de l'acide (-)-87.

5.4. SYNTHÈSE DU DIESTER OPTIQUEMENT ACTIF.

Vu les résultats satisfaisants obtenus pour les excès diastéréomériques à partir du monoacide (-)-87, nous avons synthétisé le diester (+)-88 par réaction du chlorure d'acide 89 avec le phénol 91 et de la triéthylamine dans le dichlorométhane à reflux pendant 3h., selon le schéma 14.

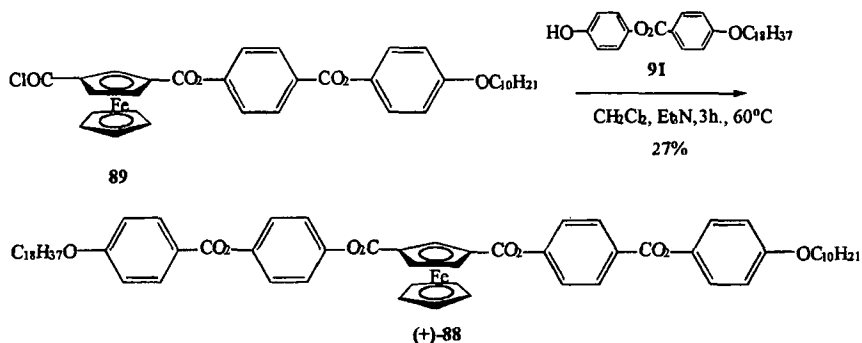


Schéma 14

Le phénol 91⁴¹ a été synthétisé selon le schéma réactionnel 15 présenté ci-dessous.

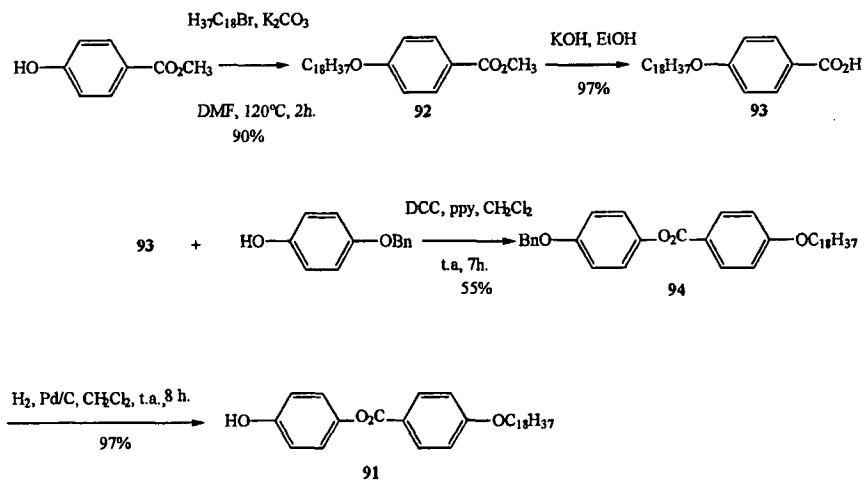


Schéma 15

Chiralité planaire du ferrocène

Le phénol **91** a été synthétisé par alkylation du p-hydroxybenzoate de méthyle avec le bromure d'octadecane en présence de K_2CO_3 dans le diméthylformamide pour donner le composé **92**. Ensuite, nous effectuons une saponification pour obtenir l'acide **93**. L'estérification entre le composé **93** et l'hydroquinone monobenzyle éther en présence de DCC dans le dichlorométhane et avec de la ppy donne le composé **94**. Ce dernier est déprotégé par hydrogénation pour donner le phénol **91**.

5.5. MESURES CD, UV/VISIBLE ET DE POLARIMETRIE DU DIESTER (+)-**88**.

Nous avons effectué des mesures de dichroïsme circulaire (CD), des spectres UV/visible ainsi que des mesures de polarimétrie pour le diester (+)-**88**.

Les valeurs obtenues pour les mesures CD sont résumées dans le tableau 11. Ces mesures ont été effectuées dans une cuve de 1cm à une vitesse de 100nm/min, avec un échantillon de (+)-**88** d'une concentration de $9.02 \cdot 10^{-4} M$ dans le dichlorométhane.

Tableau 11 Valeurs de $\Delta\epsilon$ et ϵ pour le diester (+)-**88**.

λ [nm]	$\Delta\epsilon$	λ [nm]	ϵ
390	-0.17	458	402
360	+0.45	360	1842
328	-0.43		

Les mesures UV/visible du diester (+)-**88** ont été effectuées dans une cuve de 1cm en quartz et une concentration de $9.02 \cdot 10^{-4} M$ dans le dichlorométhane. Le spectre montre deux maxima à 360nm et à 458nm, les valeurs des coefficients d'extinction molaire (ϵ) sont résumées dans le tableau 11. La figure 58 montre le spectre UV/visible obtenu pour le diester (+)-**88**.

Nous avons aussi mesuré le pouvoir rotatoire spécifique de (+)-**88** à la lampe de sodium (589nm), $[\alpha_D]$, pour un échantillon d'une concentration de $21.03 \cdot 10^{-3} g/100ml$ dans 5ml de dichlorométhane avec une cuve de 10cm. L'angle mesuré est faible et instable, $+0.013^\circ$, ce qui donne un $[\alpha_D]$ de +3.03. Etant donné le faible caractère asymétrique de la molécule, les valeurs obtenues sont aussi très faibles et très sensibles à des perturbations.

La figure 57 montre le spectre CD obtenu pour le diester (+)-**88**.

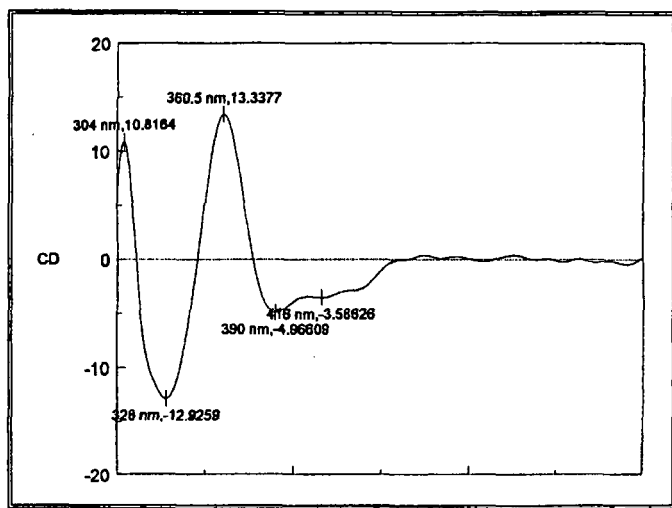


Figure 57 Spectre CD du diester (+)-88.

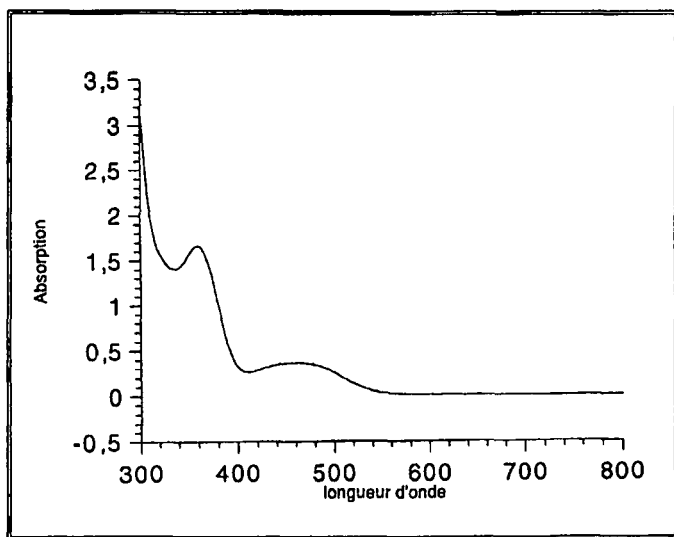


Figure 58 Spectre UV/visible du diester (+)-88.

5.6. PROPRIETES MESOMORPHES.

Les températures de transition du diester (+)-**88** sont données dans le tableau 12.

Tableau 12 Températures de transition [°C] et enthalpies de transition au premier chauffage (en italique) [kJ/mol] du diester (+)-**88**; ^a) transition observée au microscope.

Composé	C/S _C ^a	S _C ^a /S _A	S _A /I
(+)- 88	170	198 ^a	202
	<i>37.1</i>		<i>10.5</i>

Le diester (+)-**88** possède une phase S_C^a dans un domaine de 28°C, la texture qu'il présente au microscope montre des coniques focales et du schlieren. La phase S_A est présente dans un domaine de 4°C et montre une texture en grande partie homéotrope avec des coniques focales.

5.7. STABILITE DU DIESTER (+)-88**.**

Les températures de transition du diester (+)-**88** sont élevées (isotropisation à 202°C) et il convient de vérifier que celui-ci ne se dégrade pas de façon significative. Pour cela, un échantillon de 4.866mg de diester (+)-**88** est chauffé par DSC de 30°C à 185°C durant une demi-heure et une fois refroidi, nous l'avons à nouveau analysé par des mesures CD et UV/visible sans et après purification par colonne chromatographique.

Aucune perte de masse significative n'est mesurée après le traitement thermique. L'analyse par couche mince ne montre qu'une très légère décomposition et le spectre RMN-¹H enregistré après le traitement thermique est identique à celui du produit original.

Le diester (+)-**88** est relativement stable face à un chauffage prolongé, il faut encore vérifier que cela est vrai aussi du point de vue sa pureté optique.

Les résultats des mesures CD et UV/visible du diester (+)-**88** après traitement thermique sans purification sont résumés dans le tableau 13. Les valeurs CD correspondent à un échantillon d'une concentration de 9.07·10⁻⁴M dans le dichlorométhane, avec une cuve de 1cm et une vitesse de 100nm/min. Les mesures UV/visible sont effectuées avec le même échantillon dans une cuve de 1cm en quartz.

Chiralité planaire du ferrocène

Tableau 13 Valeurs de $\Delta\epsilon$ et ϵ pour le diester (+)-**88** après traitement thermique (sans purification).

λ [nm]	$\Delta\epsilon$	λ [nm]	ϵ
390	-0.12	458	437
360	+0.40	360	1895
326	-0.36		

Nous avons repris le même échantillon et nous l'avons purifié par colonne chromatographique sur silice avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (100:1). Le produit isolé est à nouveau analysé par CD et UV/visible, dans les mêmes conditions mais avec une concentration de $5.13 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Les résultats sont résumés dans le tableau 14.

Tableau 14 Valeurs de $\Delta\epsilon$ et ϵ pour le diester (+)-**88** après traitement thermique (après purification).

λ [nm]	$\Delta\epsilon$	λ [nm]	ϵ
390	-0.13	458	401
360	+0.38	360	1799
326	-0.35		

En comparant les valeurs CD et UV/visible obtenues pour le diester (+)-**88** avant traitement thermique (tableau 11) et celles obtenues après (tableaux 13 et 14), nous pouvons remarquer une légère perte d'activité optique. Ces mesures ne nous permettent pas d'établir une certitude quant à la stabilité optique du diester (+)-**88** (son caractère asymétrique est faible et les signaux mesurés également; ils sont très sensibles à des petites perturbations).

Nous savons que s'il y a une perte d'activité optique, elle ne peut pas être due à une décomposition puisque le diester (+)-**88** est stable thermiquement. Elle ne peut se produire que par racémisation. Deux voies possibles de racémisation peuvent être envisagées :

- Par destruction et recombinaison de l'entité ferrocène, provoquant le basculement d'un cycle pentadiényle. Ce mécanisme, s'il a lieu, devrait être accompagné d'une forte dégradation du diester ce qui n'est pas le cas et de la formation de ferrocène non-substitué ainsi que de ferrocène tetrasubstitué.

Chiralité planaire du ferrocène

- Par transestérification. Si ce mécanisme a lieu, il doit conduire, entre autre, à la formation de dérivés symétriques du ferrocène (figure 59). Une manière de montrer que le diester (+)-**88** ne subit pas de transestérification est de prouver l'absence de ces dérivés symétriques après traitement thermique.

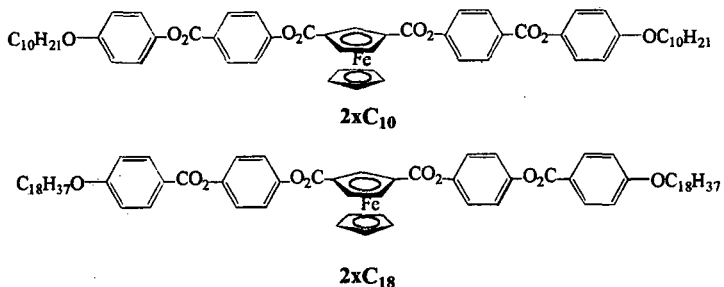


Figure 59 Produits de la réaction de transestérification des groupes esters du diester (+)-**88** optiquement pur.

Disposant des produits témoins " $2x\text{C}_{10}$ et $2x\text{C}_{18}$ " (figure 59), la méthode choisie est l'analyse par HPLC. Les deux diesters présentés dans la figure 59 et le diester (+)-**88** sont séparés très nettement (figure 60).

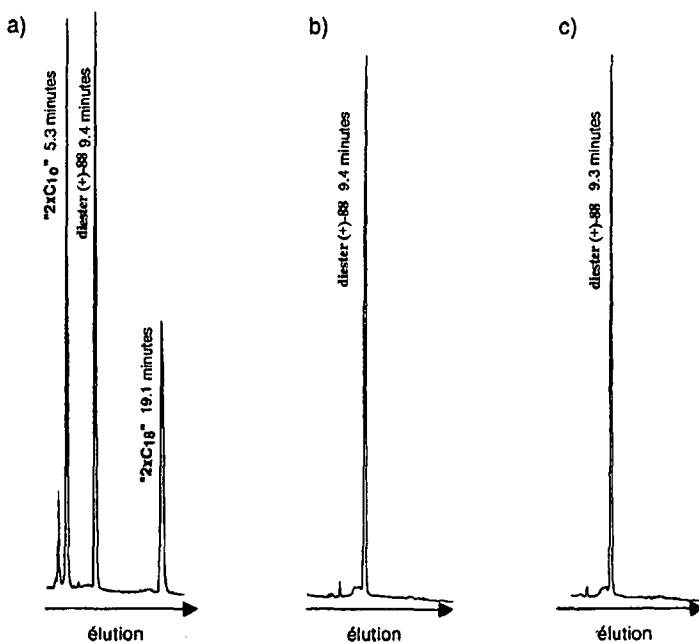


Figure 60 Chromatogramme HPLC. Précolonne: Macherey-Nagel Nucleosil 120 RP-C₁₈ 30x4 mm, colonne: Macherey-Nagel Nucleosil 120 RP-C₁₈ 250x4 mm, phase mobile: CH₃CN/CH₂Cl₂ (65:35) 0.7 ml/min. a) Mélange des trois diesters, b) diester (+)-88 sans traitement thermique et c) diester (+)-88 après traitement thermique.

Un échantillon du diester (+)-88 optiquement pur a été analysé dans les mêmes conditions sans traitement thermique (figure 60b) et après traitement thermique (figure 60c). Ces deux chromatogrammes sont identiques, ce qui confirme, d'une part la stabilité thermique du diester (+)-88 et d'autre part, sa stabilité optique (pas de nouveaux pics dus aux produits de transestérification comme le "2xC₁₀" ou le "2xC₁₈" ou à des produits de recombinaison comme le ferrocène lui-même ou un ferrocène tetrasubstitué).

5.8. CONCLUSION.

Nous avons dédoublé le monoacide (\pm)-**79** par cristallisation fractionnée avec l'amine chirale, (R)-(+)-PEA, pour obtenir le monoacide (-)-**87** optiquement pur.

La pureté optique du monoacide (-)-**87** a été déterminée par HPLC et RMN-¹H sur son dérivé chiral **90**, obtenu à partir de la (R)-(+)-PEA. Les excès diastéréoisomériques ainsi obtenus sont >96%. Ceci nous amène à synthétiser le diester (+)-**88** optiquement pur, qui présente les phases S_C^{*} et S_A.

Le composé racémique présente une phase S_C dans un domaine de 32°C et une phase S_A dans une plage de 2°C, pour le diester (+)-**88** optiquement pur ces domaines de mésomorphisme sont de 28°C et 4°C, respectivement. Les températures de fusion et d'isotropisation sont plus élevées uniquement de 4°C et 2°C pour le composé optiquement pur.

Les résultats obtenus par CD, UV/visible et polarimétrie du monoacide (-)-**87** et du diester (+)-**88** optiquement pur, montrent surtout pour ce dernier des valeurs très faibles dues au faible caractère asymétrique de ce composé. Malgré ceci, nous avons pu déterminer le signe correspondant à la déviation de la lumière polarisée pour le monoacide (-)-**87** et pour le diester (+)-**88**, synthétisés à partir de la (R)-(+)-PEA.

Finalement, la stabilité thermique et optique du diester (+)-**88** a été vérifiée par des analyses HPLC après traitement thermique. La stabilité thermique a été confirmée puisqu'après chauffage du diester (+)-**88**, aucune perte de masse ni décomposition importantes n'ont été observées. La stabilité optique a aussi été prouvée: les analyses HPLC après traitement thermique ne montrent pas d'autres produits issus d'une possible racémisation.

6. PARTIE EXPERIMENTALE

6.1 GENERALITES

Techniques d'analyse

Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0.2mm de gel de silice 60F₂₅₄ provenant de MERCK.

Chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne a été réalisée avec du gel de silice (SiO₂) SDS 0.06 à 0.2mm de granulométrie 70-230mesh. La masse de silice utilisée est dans un rapport de 30-100g de silice par 1g de mélange.

Points de fusion

Les points de fusion (non corrigés) ont été mesurés sur un appareil de type Büchi 530.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN-¹H ont été réalisés sur un appareil BRUCKER AMX-400 (400MHz) ou VARIAN GEMINI (200MHz). Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm par rapport au TMS comme standard interne. Pour certains composés, nous avons mesuré les spectres dans l'acétone deutérée avec une part de CDCl₃ pour améliorer la résolution et éviter des problèmes de solubilité; pour cette raison, nous avons indiqué le déplacement chimique du CHCl₃ dans le listing des spectres. Les abréviations utilisées sont les suivantes : s=singulet, d=doublet, t=triplet, q=quadruplet, quint.=quintuplet, m=multiplet, m large=multiplet large, Bn=benzyle, Cp=cyclopentadiène, arom.=aromatique, TP=triphénylène.

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par l'Ecole polytechnique fédérale de Zürich (Microelementar-analytisches Laboratorium, ETH Zürich) ou par Ciba SA (Marly).

Spectroscopie infra-rouge

Les spectres IR ont été mesurés sur un spectromètre PERKIN ELMER FT-IR 1720X. Les spectres sont mesurés par des pastilles de KBr. Les fréquences sont exprimées en cm⁻¹ et les intensités sont évaluées par les abréviations suivantes : s=fort, m=moyen, f=faible et br=large.

Partie expérimentale

Spectroscopie de masse (FAB)

Les spectres de masse FAB ont été mesurés sur un spectromètre VG Micromass 70/70-E. Les spectres sont mesurés avec une matrice NBA (p-nitrobenzylamide) dans les laboratoires de l'Université de Fribourg.

Le spectre de masse MS a été mesuré avec un spectromètre Nermag R30-10 (ionisation électronique).

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures par DSC ont été réalisées avec une cellule de mesure METTLER DSC 30 reliée au processeur METTLER TA 4000, le traitement des données utilise le programme graphique METTLER TA72 2/5. Le système est étalonné avant chaque mesure avec un échantillon d'indium. Chaque échantillon est analysé dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote comme gaz de balayage. Les températures de transition sont déterminées par la technique des tangentes (Onset) et les enthalpies de transition sont données par la technique d'intégration du pic.

Microscopie à lumière polarisée

Les observations ont été effectuées par un microscope Axioscope ZEISS équipé d'une platine chauffante LINKAM THMS 600 reliée à un processeur LINKAM TMS 91. Les observations ont été réalisées sous azote.

Analyse aux Rayons-X

L'étude par diffraction aux rayons-X a été réalisée par l'Institut für Physikalische Chemie de Martin-Luther-Universität de Halle-Wittenberg par le Dr. S. Diele.

Spectroscopie UV/visible

Les spectres UV/visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Hewlett Packard 8452A, muni d'un logiciel Hewlett Packard Vectra QS/165.

Dichroïsme circulaire (CD)

Les spectres CD ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Jasco J-710, muni d'un logiciel Jasco J-700.

Partie expérimentale

Polarimétrie

Le pouvoir de rotation spécifique a été mesuré sur un polarimètre Perkin-Elmer 241 à deux lampes monochromatiques.

Voltamétrie cyclique

Les études voltamétriques ont été réalisées à l'Institut Louis Pasteur de Strasbourg dans le département du Dr. R. Ziessel et mesurées par E. Serrano de l'institut de chimie de Neuchâtel. Les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées sur un appareil de la maison Bioanalytical Systems Inc. Composé d'un potentiostat CV.50W commandé par ordinateur.

Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les mesures HPLC ont été effectuées à température ambiante avec la pompe Perkin-Elmer Series 10, le détecteur Perkin-Elmer Tridet (UV 254 nm) et l'intégrateur Perkin-Elmer LCI-100. Les solvants utilisés proviennent de Riedel-de-Hähn (qualité Chromasolv) et ont été dégazés après mélange aux ultrasons avant leur utilisation.

Solvants et gaz

Les solvants de qualité technique proviennent de REACTOLAB S.A. Les abréviations utilisées sont :

- AcOEt : acétate d'éthyle
- EtOH : éthanol
- MeOH : méthanol.
- THF : tetrahydrofurane.

Nous avons utilisé des solvants qui ont été distillés et séchés selon la technique suivante :

- CH_2Cl_2 : distillé sur CaCl_2 et séché sur P_2O_5 et conservé sous azote.
- THF : séché sur Na et conservé sous azote.
- Ether : séché sur Na et conservé sous azote.
- AcOEt : distillé sur K_2CO_3 .
- Hexane : distillé sur CaCl_2 .

Les autres solvants utilisés de différentes provenance sont :

Partie expérimentale

- Dioxane : Romil Chemicals high Purity
- Acétone : Fluka puriss.
- Acétonitrile : Fluka puriss. pour HPLC
- CH_2Cl_2 : Fluka puriss. pour HPLC.
- Chloroforme-d : CIL (Cambridge Isotope Laboratories)
- Acétone- d_6 : CIL (Cambridge Isotope Laboratories)

Les gaz utilisés N_2 et H_2 proviennent de Carbagas et sont utilisés sans purification.

Produits chimiques

La qualité des différents produits commerciaux utilisés est :

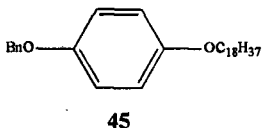
<i>Produits</i>	<i>Qualité</i>
1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane	Fluka purum.
1,4,10,13-tetrathio-7,16-diazacyclooctadecane	Lancaster synthesis
1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane	Fluka purum.
2,3,6,7,10,11-hexaméthoxytriphénylène	Aldrich Chem. Co.
3,4-dihydroxybenzaldehyde	Fluka pract.
Acide ferrocène-1,1'-dicarboxylique	Veba Oel AG.
Acide p-dodécyloxybenzoïque	Aldrich
Brome	Fluka puriss.
Bromododecane	Fluka purum.
Bromure d'octadecane	Fluka purum.
Bromure de (4-carboxybutyl) triphénylphosphonium	Fluka purum.

Partie expérimentale

<i>Produits</i>	<i>Qualité</i>
Bromure de benzyle	Fluka purum.
Chlorure d'acétyle	Fluka purum.
Chlorure d'aluminium	Fluka pract.
Chlorure d'oxalyle	Fluka purum.
Ferrocène	Veba Oel AG.
Ferrocène carboxaldéhyde	Fluka purum.
Hydroquinone monobenzyle éther	Fluka purum.
Lithium aluminium hydride	Fluka purum.
N,N-dicyclohexyl-carbodiimide (DCC)	Fluka puriss.
Palladium on activated charcoal (Pd/C)	Fluka puriss.
R(+)-1-phényl-éthylamine ((R)-(+)-PEA)	Fluka ChiraSelect.
p-Hydroxybenzoate de méthyle	Fluka puriss.
Potassium tert-butoxide	Fluka pract.
Pyridine (py)	Fluka puriss. p.a.
Pyrrolidino-pyridine (ppy)	Aldrich
Tribromure de bore	Fluka purum.
Triéthylamine (Et ₃ N)	Fluka purum.

6.2. SYNTHÈSES

1-Octadécyloxy-4-benzyloxyphényle. (Selon la réf. 39).



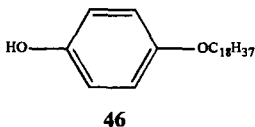
Une solution de 14.2g (74 mmol) d'hydroquinone monobenzyle éther dans 100ml de diméthylformamide puriss., 24g (71.98 mmol) de bromure d'octadécane et 12.3g de K_2CO_3 est chauffée à 120°C pendant 2h. Nous filtrons le mélange réactionnel à chaud. Le filtrat est concentré et redissous dans du CH_2Cl_2 . Nous lavons avec une solution de $NaHCO_3$ sat. et une solution de $NaCl$ sat. Nous séchons sur $MgSO_4$ et nous éliminons le solvant. Le produit est recristallisé dans l'EtOH, nous récoltons 20.3g (60%) de 45.

R_f (CH_2Cl_2 / AcOEt 50 :1)=0.89.

F=89°C (88-92°C³⁹).

RMN-¹H (200MHz, $CDCl_3$) : 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.27 (m, 30H, $O(CH_2)_2(CH_2)_{15}$) ; 1.76 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.90 (t, 2H, OCH_2) ; 5.02 (s, 2H, CH_2Bn) ; 6.82 (d, 2H arom.) ; 6.91 (d, 2H arom.) ; 7.40 (m, 5H, Bn).

p-Octadécyloxyphénol. (Selon la réf. 39).



Une solution de 7.88g (17.4 mmol) de 45 et 0.8g de Pd/C (10%) dans un mélange CH_2Cl_2 /EtOH (2 :1) est agité dans un réacteur avec une pression de 4.8 bar de H_2 pendant 22h. Le mélange réactionnel est filtré et concentré. Nous recristallisons le produit dans du CH_2Cl_2 /hexane et nous obtenons 4.88g (77%) de 46.

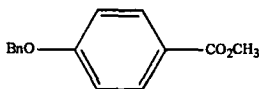
R_f (CH_2Cl_2 / AcOEt 50 :1)=0.54.

F=90°C (89-92°C³⁹).

Partie expérimentale

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 0.89 (t, 3H, CH₃) ; 1.29 (m, 30H, O(CH₂)₂(CH₂)₁₅) ; 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 3.75 (m large, 1H, OH) ; 3.97 (t, 2H, OCH₂) ; 6.84 (d, 2H arom.) ; 7.23 (d, 2H arom.).

p-Benzyloxybenzoate de méthyle. (Selon la réf. 39).



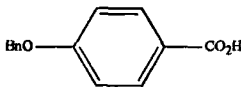
47

35g (0.26 mol) de K₂CO₃ sont additionnés à une solution de 32.5g (0.21 mol) de p-hydroxybenzoate de méthyle et 160ml de diméthylformamide puriss. La suspension est chauffée à 80°C pendant 15min. 30ml (0.26 mol) de bromure de benzyle sont ajoutés goutte à goutte, le mélange est chauffé à 120°C pendant 3h. Après refroidissement, de l'eau et du CH₂Cl₂ sont ajoutés et la phase organique est lavée avec une solution de NaOH 5N. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le résidu est recristallisé dans un mélange THF/EtOH. Nous récoltons 43.5g (85%) de 47.

F=98°C (98°C⁵⁵).

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 3.89 (s, 3H, CH₃) ; 5.12 (s, 2H, CH₂Bn) ; 7.1 (d, 2H arom.) ; 7.4 (m, 5H, Bn) ; 8.0 (d, 2H arom.).

Acide p-benzyloxybenzoïque. (Selon la réf. 39).



48

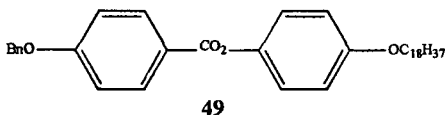
Une suspension contenant 61g (0.25 mol) de 47 et 84.15g (1.5 mol) de KOH dans 500ml d'EtOH est chauffée une nuit à reflux. Après refroidissement, la suspension est acidifiée prudemment avec HCl 5N. Le solide est filtré et recristallisé dans un mélange EtOH/hexane : 31.1g (54%) de 48.

F=191°C (193°C⁵⁵).

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 5.14 (s, 2H, CH₂Bn) ; 7.02 (d, 2H arom.) ; 7.4 (m, 5H, Bn) ; 8.06 (d, 2H arom.).

Partie expérimentale

p-Benzyloxybenzoate de p'-octadécyloxyphényle. (Par analogie à la réf.58).



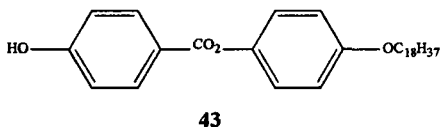
0.79g (2.2 mmol) de **46** et 0.5g (2.2 mmol) de **48** dans 40ml de CH_2Cl_2 , ainsi qu'une pointe de spatule de ppy sont maintenus sous agitation à t.a. 0.5g (2.42 mmol) de DCC dans 10ml de CH_2Cl_2 sont additionnés et nous laissons réagir pendant 4h30. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par colonne chromatographique sur silice avec du CH_2Cl_2 et recristallisé avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Nous obtenons 0.84g (67%) de **49**.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50 :1)=0.87.

F=117°C (118°C⁵⁵).

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.27 (m, 28H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$) ; 1.42 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1.79 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.96 (t, 2H, OCH_2) ; 5.16 (s, 2H, CH_2Bn) ; 6.92 (d, 2H arom.) ; 7.06 (d, 2H arom.) ; 7.10 (d, 2H arom.) ; 7.41 (m, 5H, Bn) ; 8.15 (d, 2H arom.).

p-Hydroxybenzoate de p'-octadécyloxyphényle. (Selon les réf.39 et 55).



Une solution de 4.85g (8.47 mmol) de **49** et 0.5g de Pd/C (10%) dans 300ml d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (2 :1) est agitée dans un réacteur chargé d'une pression de 4.8 bar de H_2 pendant une nuit. Nous filtrons et concentrons le filtrat. Nous recristallisons dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$, nous obtenons 3.56g (87%) de **43**.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50 :1)=0.38.

F=134°C (134°C⁴¹).

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 0.88 (t, 3H, CH_3) ; 1.26 (m, 30H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_{15}$) ; 1.78 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.96 (t, 2H, OCH_2) ; 5.25 (s, 1H, OH) ; 6.89 (s, 2H arom.) ; 6.94 (s, 2H arom.) ; 7.08 (d, 2H arom.) ; 8.12 (d, 2H arom.).

Partie expérimentale

1,1'-Dichlorocarboxyferrocène. (Selon la réf.57).



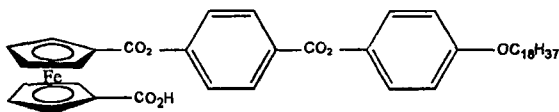
42

Une solution de 5.5g (20mmol) d'acide ferrocène-1,1'-dicarboxylique avec 18ml (215mmol) de chlorure d'oxalyle dans 60ml de CH_2Cl_2 sec et 15 gouttes de pyridine est chauffée à reflux, à l'abri de la lumière, pendant 6h. Après élimination du mélange de solvants, le produit est récupéré par extractions répétées à la ligroïne (90-120°C) à reflux. Le liquide se colore en rouge. Après évaporation de la ligroïne, 6.1g (98%) du produit final sont obtenus. Le produit est utilisé sans autre purification.

F=96°C (98-100°C⁵⁷).

RMN-¹H (200 MHz, CDCl_3) : 4.77 (t, 4H, Cp) ; 5.06 (t, 4H, Cp).

Acide 1'-[p-(p'-octadécyloxyphényloxy)carbonyl]phényle] ferrocène-1-carboxylique. (Selon les réf.55 et 56).



44

1.5g (3.11 mmol) de 43 sont ajoutés en portions de 50%, 25% et 25% espacées de 15 min. à une solution de 0.97g (3.11mmol) de 42 dans 150ml de benzène puriss. et 15 gouttes de pyridine. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 (CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1 et finalement avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1 + 1% d'acide acétique) puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$: 1.52g (66%) de 44.

F=177°C (177°C⁵⁵).

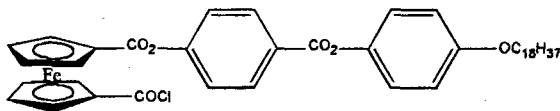
$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1)=0.1.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3): 0.88 (t, 3H, CH_3); 1.26 (m, 28H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$); 1.44 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2); 3.97 (t, 2H, OCH_2); 4.59 (s, 4H, Cp); 4.96

Partie expérimentale

(d, 4H, Cp); 6.96 (d, 2H arom.); 7.11 (d, 2H arom.); 7.37 (d, 2H arom.); 8.30 (d, 2H arom.).

1-Chlorocarboxylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxyphényl)oxycarbonyl phényle. (Selon la réf.59).



50

Une solution de 600mg (0.41 mmol) de 44, 0.4ml (4.1 mmol) de chlorure d'oxalyle dans 25 ml de CH₂Cl₂ sec et 15 gouttes de pyridine est chauffée à reflux pendant 6h., à l'abri de la lumière. Après évaporation à sec, le produit est récupéré par extractions répétées avec de la ligroïne à chaud. Le solvant est évaporé, 280mg (90%) de 50.

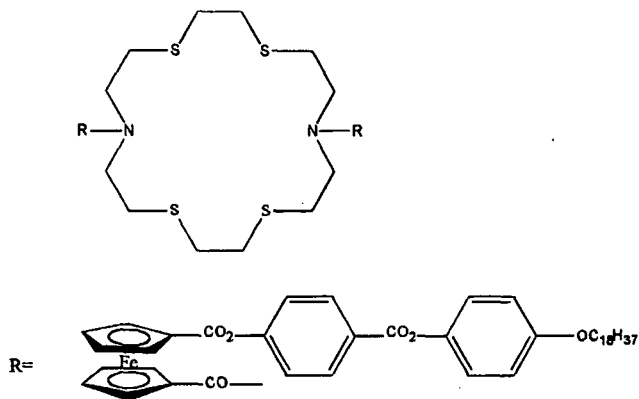
F=103°C (103-105°C³⁹).

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 10:1)=0.97.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃): 0.88 (t, 3H, CH₃); 1.26 (m, 28H, O(CH₂)₃(CH₂)₁₄); 1.42 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂); 1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂); 3.95 (t, 2H, OCH₂); 4.67 (s, 2H, Cp); 4.72 (s, 2H, Cp); 5.02 (s, 2H, Cp); 5.10 (s, 2H, Cp); 6.93 (d, 2H arom.); 7.12 (d, 2H arom.); 7.38 (d, 2H arom.); 8.27 (d, 2H arom.).

Partie expérimentale

N,N'-Bis[1-caronylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxyphényloxy carbonyl)-phényle]-1,19-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



34

Sous une atmosphère inerte d'azote, 280mg (0.37 mmol) de **50** dans 5ml de CH_2Cl_2 sec sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 55mg (0.17 mmol) de 1,4,10,13-tetrathio-7,16-diazacyclooctadecane et 37mg (0.37 mmol) de Et_3N dans 20ml CH_2Cl_2 sec. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 24h. Après refroidissement, la solution est filtrée et évaporée. Le résidu est purifié par colonne chromatographique plusieurs fois sur SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50:1 pour éluer les anhydrides formés, ensuite 10:1 pour obtenir le produit final **34** et finalement 1:1 pour sortir les restes d'acide **44**) jusqu'à obtenir le produit pur puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$: 190mg (63%) de **34**.

Les propriétés thermiques de **34** sont résumées dans le tableau 2, paragraphe 3.1.2.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1)=0.81.

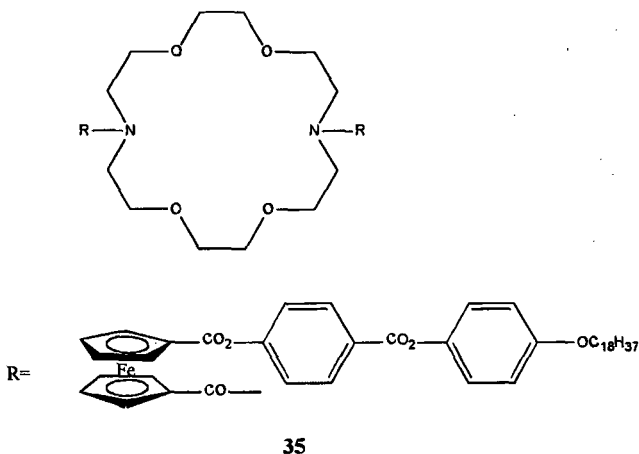
$\text{RMN-}^1\text{H}$ (200 MHz, CDCl_3): 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.27 (m, 56H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$); 1.37 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2); 2.78 (m large, 16H, SCH_2); 3.72 (m large, 8H, NCH_2); 3.97 (t, 4H, OCH_2); 4.48 (s, 4H, Cp); 4.62 (s, 4H, Cp); 4.75 (s, 4H, Cp); 5.02 (s, 4H, Cp); 6.93 (d, 4H arom.); 7.13 (d, 4H arom.); 7.37 (d, 4H arom.); 8.27 (d, 4H arom.).

FAB(NBA) : 1767 (25, $[\text{M}-1]^+$), 1462 (10), 1102 (25), 790 (30), 721 (70), 619 (30), 565 (40), 537 (100).

Partie expérimentale

Anal. élém. $C_{98}H_{130}Fe_2N_2S_4O_{12}$ (1768.06); Calc.: C 66.57, H 7.41, N 1.58; mesuré: C 66.75, H 7.42, N 1.59.

N,N'-Bis[1-carbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxyphényloxy carbonyl)-phényle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadécane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



Comme pour **34**, mais avec 310mg (0.41 mmol) de **50**, 49mg (0.19 mmol) de 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadécane et 0.06 ml de Et_3N dans CH_2Cl_2 sec. Après filtration et évaporation du solvant. Le résidu est purifié par colonne chromatographique plusieurs fois sur SiO_2 ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 50:1 pour sortir les anhydrides, ensuite 10:1 pour obtenir notre produit **35** et finalement 1:1 pour récupérer l'acide **44** formé) puis recristallisé dans $CH_2Cl_2/MeOH$: 130mg (40%) de **35**.

F=110°C.

R_f ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 1:1)=0.5.

RMN-¹H (200 MHz, $CDCl_3$): 0.88 (t, 6H, CH_3); 1.26 (m, 56H, $O(CH_2)_3(CH_2)_{14}$); 1.42 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$); 1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2); 3.6 (m large, 8H, NCH_2); 3.7 (m large, 8H, $NCH_2CH_2OCH_2$); 3.87 (m large, 8H, $NCH_2CH_2OCH_2$); 3.96 (t, 4H, OCH_2); 4.43 (s, 4H,

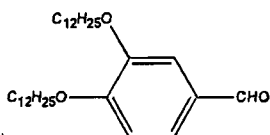
Partie expérimentale

Cp); 4.6 (s, 4H, Cp); 4.74 (s, 4H, Cp); 5.01 (s, 4H, Cp); 6.93 (d, 4H arom.); 7.12 (d, 4H arom.); 7.37 (d, 4H arom.); 8.26 (d, 4H arom.).

FAB(NBA) : 1703 (80, [M]⁺), 1221 (30), 1129 (70), 1037 (35) 721 (30), 555 (30), 537 (100), 317 (100).

Anal. élém. C₉₈H₁₃₀Fe₂N₂O₁₆ (1703.80); Calc.: C 69.09, H 7.69, N 1.64; mesuré: C 69.01, H 7.64, N 1.64.

3,4-Didodécyloxybenzaldéhyde. (Par analogie à la réf.62).



53

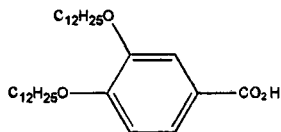
Une solution de 1.5g (10.5mmol) de 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 5ml (21.1mmol) de bromododécane et 14.6g (105mmol) de K₂CO₃ dans 100ml de DMF est chauffée à 120°C pendant 2h. Après refroidissement, 200ml de CH₂Cl₂ sont additionnés, puis la solution est filtrée et évaporée. Le résidu est dissout dans 150ml d'éther et lavé avec une solution de NaOH 10% et une de NaCl sat. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est recristallisé dans MeOH : 4.1g (82%) de 53.

F=67°C.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 50:1)=0.82.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃): 0.88 (t, 6H, CH₃); 1.27 (m, 32H, O(CH₂)₃(CH₂)₈); 1.46(m, 4H, OCH₂CH₂CH₂); 1.85 (m, 4H, OCH₂CH₂); 4.05 (2xt, 4H, OCH₂); 6.95 (d, 1H arom.); 7.39 (s, 1H arom.); 7.43 (d, 1H arom.); 9.83 (s, 1H, -CHO).

Acide 3,4-didodécyloxybenzoïque.



54

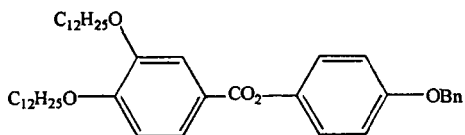
Un mélange de 3.35g de CrO_3 , 6.25ml de H_2O et 2.9ml de H_2SO_4 conc. est additionné peu à peu à une solution de 500mg (1.1mmol) de **53** dans 40ml d'acétone. La solution devient verte et l'oxydation est complète après 1h de réaction. Le mélange est chauffé, si la solution reste d'une couleur orange le CrO_3 en excès est détruit avec une solution 1M de Na_2SO_3 . Le mélange réactionnel est filtré à chaud et le produit précipite en solution. Le filtrat est à nouveau filtré sur büchner et lavé à l'eau. Le solide est séché à l'étuve à vide avec du P_2O_5 , 0.37g (72%) sont obtenus de **54**.

F=116°C.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt } 1:1)=0.63$.

RMN-¹H (200 MHz, CDCl_3): 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.27 (m, 32H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.45 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.85 (m, 4H, OCH_2CH_2); 4.06 (2xt, 4H, OCH_2); 6.90 (d, 1H arom.); 7.6 (d, 1H arom.); 7.73 (dxd, 1H arom.).

3,4-Didodécyloxybenzoate de 4'-benzyloxyphényle. (Par analogie à la réf.58)



55

Une solution de 0.24g (1.16 mmol) de DCC dans 5ml de CH_2Cl_2 sec sont additionnés à 0.52g (1.05mmol) de **54**, 0.2g (1.05mmol) d'hydroquinone monobenzyléther et une pointe de spatule de ppy (0.1 mmol) dans 30ml de CH_2Cl_2 sec. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à t.a. pendant 5h. Après évaporation à sec, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de SiO_2 (CH_2Cl_2), puis recristallisé dans EtOH:0.49g (69%) de **55**.

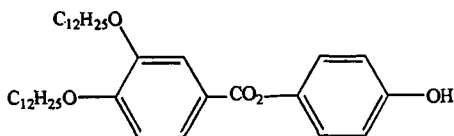
Partie expérimentale

F=85°C.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.8$.

RMN- ^1H (200MHz, CDCl_3): 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.27 (m, 32H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.48 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.86 (m, 4H, OCH_2CH_2); 4.1 (2xt, 4H, OCH_2); 5.08 (s, 2H, CH_2Bn); 6.93 (d, 1H arom.); 7.02 (d, 2H arom.); 7.10 (d, 2H arom.); 7.40 (m, 5H arom.); 7.6 (d, 1H arom.); 7.8 (dxd, 1H arom.).

3,4-Didodécyloxybenzoate de 4'-hydroxyphényle. (Par analogie à la réf.41).



51

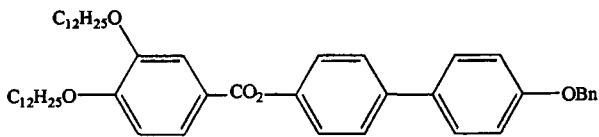
Un mélange de 2.13g (3.16mmol) de 55 et 0.21g de Pd/C (10%) dans du $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (1:1) est agité pendant 23h. sous une pression de 4 bar de H_2 . Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est recristallisé dans AcOEt à chaud : 1.67g (90%) de 51.

F=101°C.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt } 50:1)=0.57$.

RMN- ^1H (200MHz, CDCl_3): 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.27 (m, 32H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.48 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.86 (m, 4H, OCH_2CH_2); 4.07 (2xt, 4H, OCH_2); 5.2 (m large, 1H, OH); 6.78 (d, 2H arom.); 6.93 (d, 1H arom.); 7.05 (d, 2H arom.); 7.66 (d, 1H arom.); 7.8 (dxd, 1H arom.).

3,4-Didodécyloxybenzoate de 4'-benzyloxybiphényl-4''-yle. (Par analogie à la réf.58).



56

Partie expérimentale

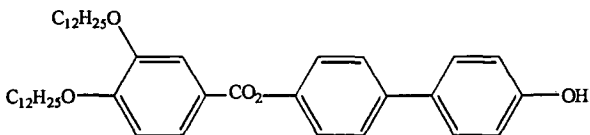
Comme pour **55**, mais avec 3.29g (6.7mmol) de **54**, 1.86g (6.7 mmol) de 4'-benzyloxybiphényl-4-ol et une pointe de spatule de ppy dans 200ml de CH_2Cl_2 sec. 1.52g (7.37mmol) de DCC dans 10ml de CH_2Cl_2 sec sont additionnés. Après évaporation du solvant, le produit est chromatographié sur colonne de SiO_2 (CH_2Cl_2), puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$: 2.63g (53%) de **56**.

F=124°C.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.68$.

RMN- ^1H (200MHz, CDCl_3) : 0.88 (t, 6H, CH_3); 1.27 (m, 32H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.54 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.86 (m, 4H, OCH_2CH_2); 4.09 (2xt, 4H, OCH_2); 5.11 (s, 2H, CH_2Bn); 6.9 (d, 2H arom.); 7.08 (d, 1H arom.); 7.26 (d, 2H arom.); 7.45 (m, Bn, 5H arom.); 7.53 (d, 2H arom.); 7.59 (d, 2H arom.); 7.68 (d, 1H arom.); 7.84 (dxd, 1H arom.).

3,4-Didodécyloxybenzoate de 4'-hydroxybiphényl-4''-yle. (Par analogie à la réf.41).



52

Comme pour **51**, mais avec 1.5g (2mmol) de **56** et 0.15g de Pd/C (10%) dans un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (2:1) pendant 48h. Le résidu est recristallisé dans AcOEt : 1g (76%) de **52**.

F=146°C.

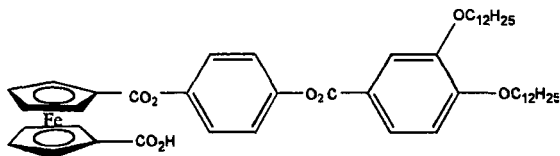
$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.3$.

RMN- ^1H (200MHz, CDCl_3) : 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.27 (m, 32H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.50 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.86 (m, 4H, OCH_2CH_2); 4.09 (2xt, 4H, OCH_2); 4.96 (m large, 1H, OH); 6.88 (d, 2H arom.); 6.96 (d, 1H arom.); 7.24 (d, 2H arom.); 7.46 (d, 2H arom.); 7.56 (d, 2H arom.); 7.68 (d, 1H arom.); 7.84 (dxd, 1H arom.).

Anal. élém. $\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_5$ (658.96); Calc.: C 78.38, H 9.48; mesuré: C 78.36, H 9.45.

Partie expérimentale

Acide 1'-[p-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy)phényle] ferrocène-1-carboxylique. (Par analogie à la réf.55).



57

Comme pour 44, mais avec 464mg (1.5 mmol) de 42 dans 50ml de benzène puriss., 5 gouttes de pyridine et 870mg (1.5 mmol) de 51. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par colonne chromatographique sur SiO₂ (CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt 10:1 et CH₂Cl₂/AcOEt 10:1 + 1% d'acide acétique) puis recristallisé dans CH₂Cl₂/EtOH : 650mg (52%) de 57.

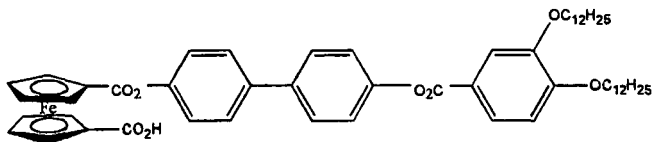
F=116°C.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 10:1)=0.07.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃): 0.89 (t, 6H, CH₃); 1.28 (m, 32H, O(CH₂)₃(CH₂)₈); 1.5 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂); 1.87 (m, 4H, OCH₂CH₂); 4.09 (2xt, 4H, OCH₂); 4.57 (s, 4H, Cp); 5.00 (d, 4H, Cp); 6.94 (d, 1H arom.); 7.28 (s, 4H arom.); 7.69 (s, 1H arom.); 7.83 (dxd, 1H arom.).

Anal. élém. C₄₉H₆₆O₈Fe (838.9); Calc.: C 70.16, H 7.93; mesuré: C 70.11, H 7.98.

Acide 1'-[4'-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy) biphenyl-4-yle] ferrocène-1-carboxylique. (Par analogie à la réf.55).



58

Partie expérimentale

Comme pour **44**, mais avec 572mg (1.84 mmol) de **42** dans 50ml de benzène puriss., quelques gouttes de pyridine et 1.21g (1.84 mmol) de **52**. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur SiO₂ (CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt 10:1 et CH₂Cl₂/AcOEt 10:1 + 1% d'acide acétique) puis recristallisé dans CH₂Cl₂/EtOH : 760mg (45%) de **58**.

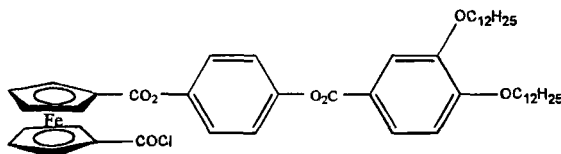
F=145°C.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 10:1)=0.07.

RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): 0.88 (t, 6H, CH₃); 1.27 (m, 32H, O(CH₂)₃(CH₂)₈); 1.49 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂); 1.87 (m, 4H, OCH₂CH₂); 4.09 (2xt, 4H, OCH₂); 4.6 (s, 4H, Cp); 5.05 (s, 4H, Cp); 6.97 (d, 1H arom.); 7.3 (s, 4H arom.); 7.6 (d, 4H arom.); 7.7 (s, 1H arom.); 7.8 (d, 1H arom.).

Anal. élém. C₅₅H₇₀FeO₈ (915); Calc.: C 72.20, H 7.71; mesuré: C 71.66, H 7.54.

1-Chlorocarbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy) phényle. (Par analogie à la réf.59).



59

Comme pour **50**, mais avec 170mg (1.16 mmol) de **57**, 0.2ml (2.43mmol) de chlorure d'oxalyle dans 20ml de CH₂Cl₂ sec et 5 gouttes de pyridine. Après évaporation à sec et des extractions à la ligroïne à chaud : 1.56g (90%) de **59** sont obtenus et utilisés sans autre purification.

F=78°C.

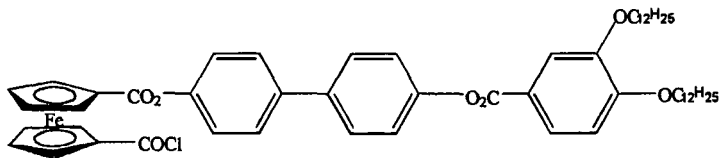
R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 1:1)=0.9.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃): 0.89 (t, 6H, CH₃); 1.28 (m, 32H, O(CH₂)₃(CH₂)₈); 1.43 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂); 1.88 (m, 4H, OCH₂CH₂); 4.10 (2xt, 4H, OCH₂); 4.67 (s, 2H, Cp);

Partie expérimentale

4.75 (s, 2H, Cp); 5.04 (s, 2H, Cp); 5.11 (s, 2H, Cp); 6.96 (d, 1H arom.); 7.27 (s, 4H arom.); 7.68 (s, 1H arom.); 7.81 (d, 1H arom.).

1-Chlorocarbonylferrocène-1'-carboxylate de [4'-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy) biphenyl-4-yle]. (Par analogie à la réf.59).



Comme pour **50**, mais avec 970mg (1.06 mmol) de **58**, 10ml (12.7 mmol) de chlorure d'oxalyle dans 50ml de CH_2Cl_2 sec et 10 gouttes de pyridine. Le produit est extrait avec de la ligroïne à reflux: 920mg (93%) de **60**. Le produit est utilisé sans autre purification.

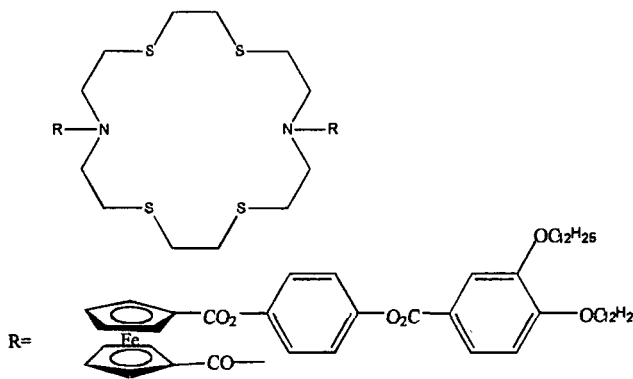
F=108°C.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1)=0.86.

RMN-¹H (200 MHz, CDCl_3): 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.28 (m, 32H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.44 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.88 (m, 4H, OCH_2CH_2); 4.10 (2xt, 4H, OCH_2); 4.68 (s, 2H, Cp); 4.77 (s, 2H, Cp); 5.06 (s, 2H, Cp); 5.13 (s, 2H, Cp); 6.95 (d, 1H arom.); 7.27 (m, 4H arom.); 7.65 (m, 5H arom.); 7.85 (d, 1H arom.).

Partie expérimentale

N,N'-Bis[1-carboxylferrocène-1'-carboxylate de p-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy)-phényle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadécane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



36

Comme pour **34**, mais avec 76mg (0.234 mmol) de 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadécane, 0.07ml (0.515 mmol) de Et_3N dans 50ml de CH_2Cl_2 sec et 441mg (0.515 mmol) de **59**. Le produit est purifié plusieurs fois par colonne chromatographique sur SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50:1 pour sortir les anhydrides, ensuite 10:1 pour obtenir le produit **36** et finalement 1:1 pour récupérer l'acide **57** formé) puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 355mg (77%) de **36**.

Les propriétés thermiques de **36** sont résumées dans le tableau 3, paragraphe 3.2.2.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1)=0.84.

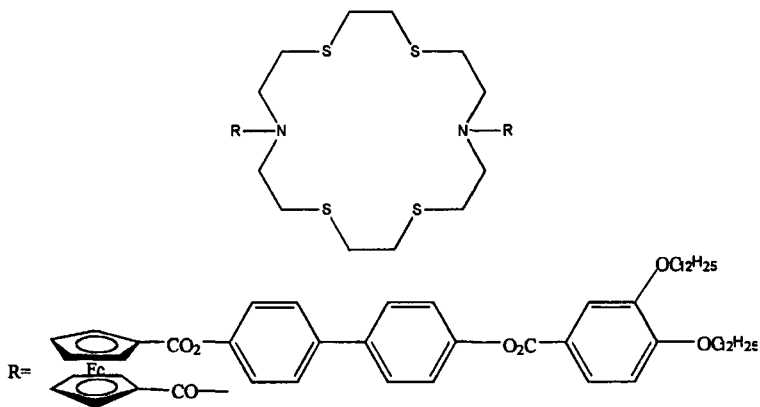
$\text{RMN}^1\text{-H}$ (200 MHz, acétone + CDCl_3): 0.88 (t, 12H, CH_3); 1.29 (m, 64H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.55 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.84 (m, 8H, OCH_2CH_2); 2.83 (m, 16H, SCH_2); 3.8 (m large, 8H, NCH_2); 4.11 (2xt, 8H, OCH_2); 4.54 (t, 4H, Cp); 4.64 (t, 4H, Cp); 4.79 (t, 4H, Cp); 4.98 (t, 4H, Cp); 7.09 (d, 2H arom.); 7.34 (m, 8H arom.); 7.67 (d, 2H arom.); 7.80 (dxd, 2H arom.); 7.96 (s, CHCl_3).

IR (KBr) : 2922 s, 2853 s, 1731 s (C=O), 1601 m, 1505 m, 1468 m, 1456 m, 1430 m, 1376 f, 1348 f, 1273 s, 1206 m, 1180 s, 1142 m, 1106 m, 1016 f, 757 f.

Partie expérimentale

Anal. élém. $C_{110}H_{154}Fe_2N_2S_4O_{14}$ (1968.37); Calc.: C 647.12, H 7.89, N 1.42; mesuré: C 66.84, H 7.77, N 1.39.

N,N'-Bis[1-carboxylferrocène-1'-carboxylate de p-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy) biphenyl-4-yle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



37

Comme pour 34, mais avec 45mg (0.136 mmol) de 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane, 0.04 ml (0.3 mmol) de Et_3N dans du CH_2Cl_2 sec et 280 mg (0.3 mmol) de 60. Le produit obtenu est purifié à plusieurs reprises par chromatographie sur colonne de SiO_2 ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 50:1 pour sortir les anhydrides, ensuite 10:1 pour obtenir le produit 37 et finalement 1:1 pour récupérer l'acide 58 formé) puis recristallisé dans $CH_2Cl_2/MeOH$: 177mg (61%) de 37.

Les propriétés thermiques de 37 sont résumées dans le tableau 3, paragraphe 3.2.2.

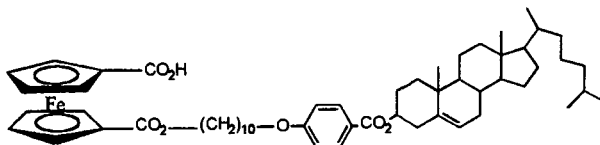
$R_f(CH_2Cl_2/AcOEt$ 1:1)=0.87.

RMN- 1H (200 MHz, acétone + $CDCl_3$): 0.88 (t, 12H, CH_3); 1.29 (m, 64H, $O(CH_2)_3(CH_2)_8$); 1.55 (m, 8H, $OCH_2CH_2CH_2$); 1.84 (m, 8H, OCH_2CH_2); 2.92 (m, 16H, SCH_2); 3.8 (m large, 8H, NCH_2); 4.11 (2xt, 8H, OCH_2); 4.54 (t, 2H, Cp); 4.65 (t, 2H, Cp); 4.80 (t, 2H, Cp); 4.99 (t, 2H, Cp); 7.09 (d, 2H arom.); 7.36 (2xd, 8H arom.); 7.67 (d, 2H arom.); 7.73 (2xd, 8H arom.); 7.80 (dxd, 2H arom.); 7.96 (s, $CHCl_3$).

Partie expérimentale

Anal. élém. $C_{122}H_{162}N_2Fe_2S_4O_{14}$ (2120.59); Calc.: C 69.10, H 7.70, N 1.32, mesuré: C 69.24, H 7.61, N 1.34.

Acide 1'-[p-(10-hydroxydécyloxy)-benzoate de cholestéryle] ferrocène-1-carboxylique.



62

2.41 g (7.74 mmol) de **42** sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. 1.60 g (15.8 mmol) de Et_3N sèche sont ajoutés puis une solution de 4.20 g (6.33 mmol) de p-(10-hydroxydécyloxy)-benzoate de cholestéryle est ajoutée goutte à goutte à t.a. sur une période de 4 h. Le mélange réactionnel est agité encore 11 h. à température ambiante puis chauffé 35 h. à reflux. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé avec HCl 1N et les phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite une fois avec CH_2Cl_2 puis les phases organiques sont regroupées et séchées sur $MgSO_4$, donnant 6.7 g d'un solide brun après élimination du solvant. Plusieurs colonnes chromatographiques rapides avec ($CH_2Cl_2/MeOH$ de 99.5:0.5 à 95:5) sont nécessaires à la purification des chlorures d'acides ou des anhydrides s'hydrolysant lentement au contact de la silice. Finalement, une chromatographie sur SiO_2 effectuée avec un mélange ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 95:5) permet d'éluer 3.70 g de **62**. Sa recristallisation au réfrigérateur dans un mélange CH_2Cl_2 /ligroïne donne 3.52 g (60 %) de **62**.

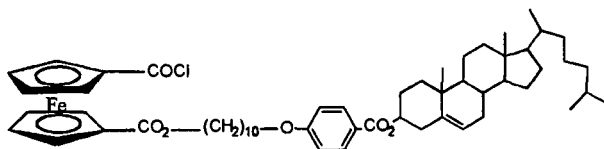
Les propriétés thermiques de **62** sont résumées dans le tableau 3, paragraphe 3.2.2.

RMN- 1H (200 MHz, acétone+ $CDCl_3$): 0.72-2.05 (57H, chol, $(CH_2)_8$); 2.44 (d, 2H, chol); 4.05 (t, 2H, CH_2O); 4.19 (t, 2H, $COOCH_2$); 4.45 (m, 4H, Cp); 4.77-4.92 (m large, 1H, CHO chol); 4.78 (m, 4H, Cp); 5.42 (d, 1H, $C=CH$ chol); 6.97 (d, 2H, arom.); 7.92 (s, $CHCl_3$); 7.95 (d, 2H, arom.).

Anal. élém. $C_{56}H_{78}O_7Fe$ (919.09); Calc.: C 73.18, H 8.55; mesuré: C 73.16, H 8.73.

Partie expérimentale

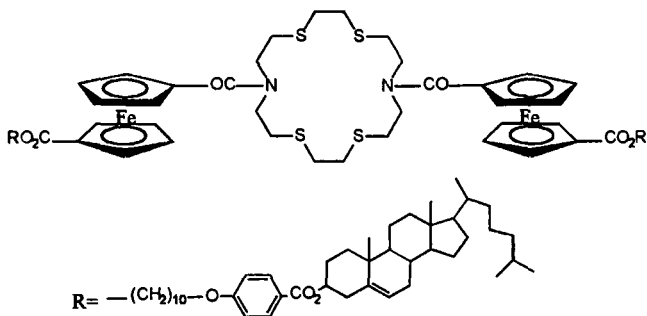
1-Chlorocarbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(10-hydroxydécyl)oxy)-benzoate de cholestéryle.



63

6.4 g (50 mmol) de chlorure d'oxalyle et 3 gouttes de pyridine sèche sont ajoutés à une solution de 2.30 g (2.50 mmol) de **62** dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. Le mélange est chauffé à reflux durant 3 h. puis est évaporé à sec. Le résidu noir est extrait avec de la ligroïne 60-90°C jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée. Après élimination du solvant, 2.31 g (98%) de **63** sont obtenus.

N,N'-Bis[1-carbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(10-hydroxydécyl)oxy)-benzoate de cholestéryle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tétrathiacyclooctadécane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



38

2.31 g (2.46 mmol) de **63** sont dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 sec. 0.23 g (0.704 mmol) de 1,4,10,13-tétrathia-7,16-diazacyclooctadécane et 0.30 g (3.0 mmol) de Et_3N sèche sont ajoutés et le mélange réactionnel est chauffé à reflux durant 24 h. Après refroidissement, le mélange est

Partie expérimentale

hydrolysé avec HCl 1N et les phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite une fois avec CH_2Cl_2 puis les phases organiques sont regroupées et séchées sur MgSO_4 , donnant 2.9 g d'un solide brun après élimination du solvant. Plusieurs colonnes chromatographiques rapides avec ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ de 99:1 à 90:10) sont nécessaires à la purification, des chlorures d'acides ou des anhydrides s'hydrolysant lentement au contact de la silice. Finalement, une chromatographie sur SiO_2 effectuée avec un mélange ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 95:5) permet d'éluer 1.35 g de **38**. Il est recristallisé 2 fois au congélateur dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ donnant finalement 1.14 g (76%) de **38**.

Les propriétés thermiques de **38** sont résumées dans le tableau 3, paragraphe 3.2.2.

RMN- ^1H (200 MHz, acétone+ CDCl_3): 0.71-2.05 (114H, chol, $(\text{CH}_2)_8$); 2.43 (d, 4H, chol); 2.85-2.93 (m large, 16H, SCH_2); 3.60-3.90 (m large, 8H, NCH_2); 4.02 (t, 4H, CH_2O); 4.19 (t, 4H, COOCH_2); 4.37 (t, 2H, Cp); 4.48 (t, 2H, Cp); 4.66 (t, 2H, Cp); 4.66-4.82 (m large, 2H, CHO chol); 4.80 (t, 2H, Cp); 5.40 (d, 2H, $\text{C}=\text{CH}$ chol); 6.93 (d, 4H, arom.); 7.83 (s, CHCl_3); 7.93 (d, 4H, arom.).

Anal. élém. $\text{C}_{124}\text{H}_{178}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Fe}_2$ (2128.76): Calc.: C 69.96, H 8.43, N 1.32; mesuré: C 69.97, H 8.36, N 1.38.

Cuivre (I) hexafluorophosphate. (Selon la réf.64).



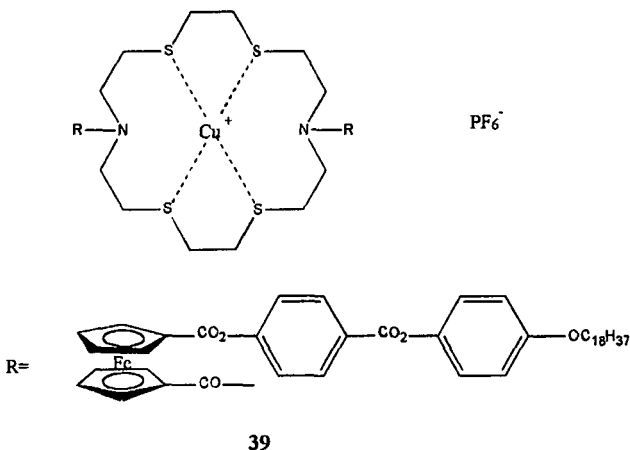
64

4.00 g (28.0 mmol) de Cu_2O sont suspendus dans 80 ml de CH_3CN . 8.5 ml de HPF_6 tech. 75% (~ 4 éq.) sont ajoutés par petites portions (réaction exothermique). Lorsque tout l'acide a été ajouté, la solution devient vert pâle. Elle est filtrée à chaud sur millipore et placée au congélateur (-20 °C) durant la nuit. Celui-ci est filtré sur millipore, lavé avec de l'éther et immédiatement dissous dans 100 ml de CH_3CN chaud. Un léger précipité de couleur bleu ciel reste insoluble. La solution est filtrée à chaud sur millipore, 100 ml d'éther sont ajoutés et la solution est placée 2 h. au réfrigérateur puis 5 h. au congélateur. Le précipité blanc est filtré sur millipore, lavé avec de l'éther et placé immédiatement dans un tube de schlenk pour être séché (trompe à eau puis pompe à huile). 5.63 g (54%) du complexe **64** sont ainsi obtenus sous la forme d'une poudre blanche qui est conservée sous atmosphère inerte (azote).

Partie expérimentale

Analyse élémentaire $C_8H_{12}F_6N_4PCu$ (372.72); Calc.: C 25.78, H 3.25, N 15.03, ; mesuré: C 25.84, H 3.31, N 15.10.

{N,N'-Bis[1-caronylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxyphényloxy carbonyl)phényle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane} Cuivre(I) hexafluorophosphate. (Par analogie à la réf.14).



Sous atmosphère inerte d'azote, 229mg (0.13 mmol) de **34** dans 10ml de CH_2Cl_2 sec sont additionnés à une solution de 63mg (0.17 mmol) de $[Cu(CH_3CN)_4] PF_6$ **64** dans 10ml de CH_3CN . Le mélange est maintenu sous agitation à t.a. pendant 3h. Ensuite, le solvant est évaporé et purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 ($CH_2Cl_2/MeOH$ 99:1) puis recristallisé si nécessaire plusieurs fois avec CH_2Cl_2 /hexane : 123mg (48%) de **39**.

Les propriétés thermiques de **39** sont résumées dans le tableau 4, paragraphe 3.3.2.

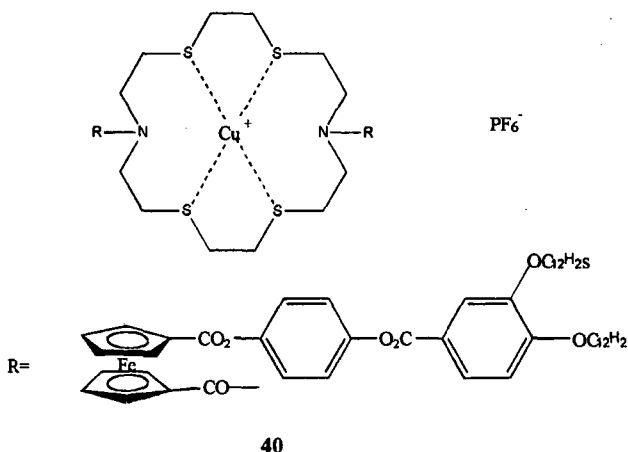
R_f ($CH_2Cl_2/MeOH$ 98:2)=0.37.

RMN- 1H (200MHz, $CDCl_3$): 0.88 (t, 6H, CH_3); 1.26 (m, 56H, $O(CH_2)_3(CH_2)_{14}$); 1.58 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$); 1.78 (m, 4H, OCH_2CH_2); 2.95 (m large, 16H, SCH_2); 3.49 (m large, 8H, NCH_2); 3.95 (t, 4H, OCH_2); 4.72 (s, 8H, Cp); 5.19 (s, 8H, Cp); 6.92 (s, 4H arom.); 7.12 (s, 4H arom.); 7.37 (s, 4H arom.); 8.22 (s, 4H arom.).

Anal. élém. $C_{98}H_{130}CuF_6Fe_2N_2O_{12}PS_4$ (1976.56); Calc.: C 59.55, H 6.63, N 1.42, S 6.49; mesuré: C 59.51, H 6.88, N 1.42, S 6.29.

Partie expérimentale

{N,N'-Bis[1-carboxylferrocène-1'-carboxylate de p-(3,4-didodécyloxybenzoyloxy)-phényle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane}
Cuivre(I)
hexafluorophosphate. (Par analogie à la réf.14).



Sous atmosphère inerte d'azote, 200mg (0.10 mmol) de **36** dans 20ml de CH_2Cl_2 sec sont additionnés à une solution de 51mg (0.13 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \text{PF}_6$ **64** dans 6ml de CH_3CN . Le mélange est maintenu sous agitation à t.a. pendant 3h. Ensuite, le solvant est évaporé et le résidu purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1 : 1) puis recristallisé avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 166mg (75%) de **40**.

Les propriétés thermiques de **39** sont résumées dans le tableau 4, paragraphe 3.3.2.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1 : 1)=0.25.

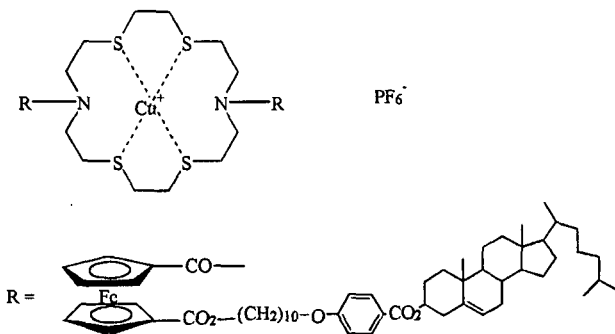
RMN-¹H (200 MHz, acétone + CDCl_3): 0.88 (t, 12H, CH_3); 1.29 (m, 64H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6$); 1.55 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.85 (m, 8H, OCH_2CH_2); 3.10 (m large, 16 H, SCH_2); 3.77 (m large, 8H, NCH_2); 4.10 (2xt, 8H, OCH_2); 4.58 (s, 4H, Cp); 4.64 (s, 4H, Cp); 5.05 (s, 8H, Cp); 7.09 (d, 2H arom.); 7.39 (2xd, 8H arom.); 7.64 (d, 2H arom.); 7.78 (dxd, 2H arom.); 7.97 (s, CHCl_3).

IR (KBr) : 2924 s, 2853 m, 1729 s (C=O), 1623 f, 1600 f, 1505 m, 1469 m, 1456 m, 1430 f, 1374 f, 1348 f, 1273 s, 1207 f, 1178 s, 1133 f, 1105 m, 1016 f, 843 s (PF), 757 f.

Anal. élém. $\text{C}_{110}\text{H}_{154}\text{CuF}_6\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_{14}\text{PS}_4$ (2176.90) ; Calc. : C 60.69, H 7.13, N 1.29 ; mesuré : C 60.71, H 7.10, N 1.34.

Partie expérimentale

{N,N'-Bis[1-carbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(10-hydroxydécyl)oxy]-benzoate de cholestéryle]-1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadecane} Cuivre(I) hexafluorophosphate. (Par analogie à la réf.14).



41

Une solution de 700 mg (0.329 mmol) de **38** dans 40 ml de CH_2Cl_2 sec est ajoutée à une solution de 158 mg (0.424 mmol) du complexe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ **64** dans 10 ml de CH_3CN sec. Le mélange est agité 3 h. à t.a. et évaporé à sec. Une chromatographie sur SiO_2 effectuée avec un mélange ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99:1) permet d'éluer 610 mg de complexe, qui est recristallisé 2 fois au congélateur dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ donnant 360 mg (47%) de **41**.

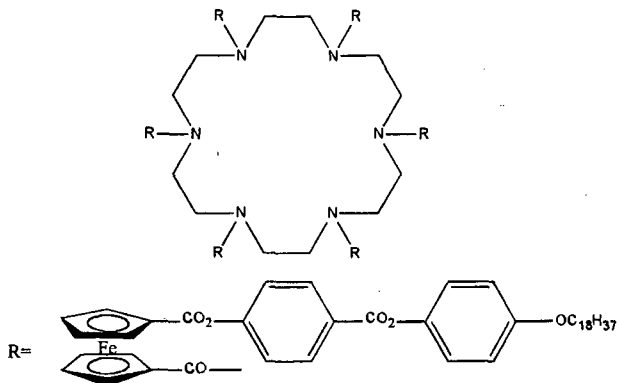
Les propriétés thermiques de **41** sont résumées dans le tableau 4, paragraphe 3.3.2.

RMN- ^1H (200 MHz, acétone+ CDCl_3): 0.70-2.05 (114H, chol, $(\text{CH}_2)_8$); 2.42 (d, 4H, chol); 2.6-3.4 (m large, 16H, SCH_2); 3.5-4.0 (m large, 8H, NCH_2); 4.02 (m large, 4H, CH_2O); 4.16 (m large, 4H, COOCH_2); 4.3-4.6 (m large, 4H, Cp); 4.6-4.8 (m large, 2H, CHO chol); 4.8-5.0 (m large, 4H, Cp); 5.40 (d, 2H, $\text{C}=\text{CH}$ chol); 6.92 (d, 4H, arom.); 7.81 (s, CHCl_3); 7.93 (d, 4H, arom.).

Analyse élémentaire $\text{C}_{124}\text{H}_{178}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_{12}\text{PS}_4\text{CuFe}_2$ (2337.26) ; Calc. : C 63.72, H 7.68, N 1.20, S 5.49 ; mesuré : C 63.58, H 7.67, N 1.25, S 5.36.

Partie expérimentale

1,4,7,10,13,16-Hexa-[1-carboxylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxy phényloxy-carbonyl)-phényle]-1,4,7,10,13,16-hexa-azacyclooctadecane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



65

Sous une atmosphère inerte d'azote, 459mg (0.607 mmol) de **50** dans 25ml CH_2Cl_2 sec sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 22.4mg (0.087 mmol) de 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane et 0.08ml (0.488 mmol) de Et_3N dans 15ml de CH_2Cl_2 sec, prechauffée à 40°C. Nous laissons réagir pendant 24h. Après refroidissement, la solution est filtrée et évaporée. Le résidu est purifié plusieurs fois par colonne chromatographique sur SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50:1 pour éluer les anhydrides, ensuite 10:1 pour obtenir le produit **65** et finalement 1:1 pour récupérer l'acide formé **44**) puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 186mg (47%) de **65**.

F=202°C.

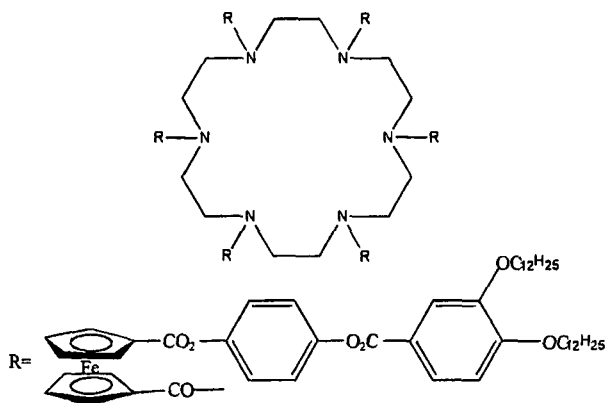
R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1)=0.7.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3): 0.89 (t, 18H, CH_3); 1.27 (m, 168H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$); 1.43 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.79 (m, 12H, OCH_2CH_2); 3.76 (m large, 24H, CH_2); 3.95 (t, 12H, OCH_2); 4.44 (s, 12H, Cp); 4.52 (s, 12H, Cp); 4.92 (s, 24H, Cp); 6.94 (d, 12H arom.); 7.14 (d, 12H arom.); 7.36 (d, 12H arom.); 8.2 (d, 12H arom.).

Anal. élém. ($\text{C}_{270}\text{H}_{342}\text{Fe}_6\text{N}_6\text{O}_{36}$ (4582.75); Calc.: C 70.76, H 7.52, N 1.83; mesuré: C 69.85, H 7.35, N 1.81.

Partie expérimentale

1,4,7,10,13,16-Hexa-[1-caronylferrocène-1'-carboxylate de p-(3,4-didodécyloxy benzoyloxy) phényle]-1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadécane. (Procédure modifiée d'après la réf.60).



66

Comme pour **65**, mais avec 32mg (0.12 mmol) de 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadécane, 0.15ml (1.04 mmol) de Et₃N dans CH₂Cl₂ sec et 895mg (1.04 mmol) de **59**. Le produit est purifié plusieurs fois par colonne chromatographique sur SiO₂ (CH₂Cl₂/AcOEt 50:1 pour éluer les anhydrides, ensuite 10:1 pour obtenir le produit **66** et finalement 1:1 pour récupérer l'acide **57**) puis recristallisé dans CH₂Cl₂/MeOH : 249mg (30%) de **66**.

F=105°C.

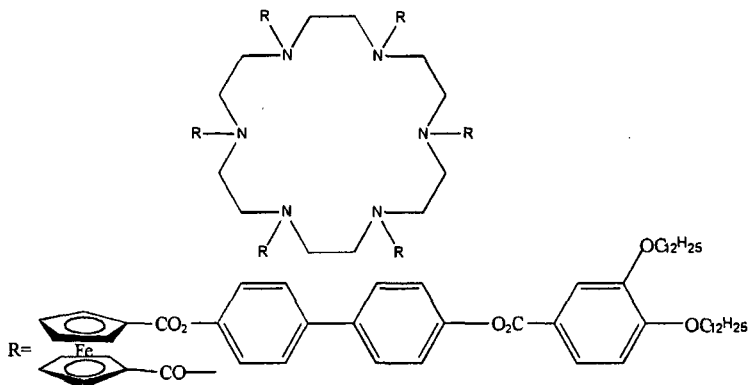
R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 1:1)=0.9.

RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): 0.88 (t, 36H, CH₂); 1.26 (m, 192H, O(CH₂)₃(CH₂)₈); 1.47 (m, 24H, OCH₂CH₂CH₂); 1.83 (m, 24H, OCH₂CH₂); 3.61 (m large, 24 H, CH₂); 4.06 (t large, 24H, OCH₂); 4.43 (s, 12H, Cp); 4.5 (s, 12H, Cp); 4.92 (s, 24H, Cp); 6.88 (d, 6H arom.); 7.23 (m, 24H arom.); 7.64 (s, 6H arom.); 7.79 (d, 6H arom.).

Anal. élém. C₃₀₆H₄₁₄Fe₆N₆O₄₂ (5183.71); Calc.: C 70.90, H 8.05, N 1.62; mesuré: C 70.89, H 8.05, N 1.64.

Partie expérimentale

1,4,7,10,13,16-Hexa-[1-carboxylferrocène-1'-carboxylate de p-(3,4-didodécyloxy benzoyloxy) biphenyl-4-yle]-1,4,7,10,13,16-hexa-azacyclooctadecane. (Procédure modifié d'après la réf.60).



67

Comme pour **65**, mais avec 32mg (0.12 mmol) de 1,4,7,10,13,16-hexa-azacyclooctadecane, 0.14ml (0.99 mmol) de Et_3N dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec et 920mg (0.99 mmol) de **60**. Le produit est purifié plusieurs fois par chromatographie sur colonne de SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50:1 pour éluer les anhydrides, ensuite 10:1 pour obtenir le produit **67** et finalement 1:1 pour récupérer l'acide **58** formé) puis recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 140mg (21%) de **67**.

$F=160^\circ\text{C}$.

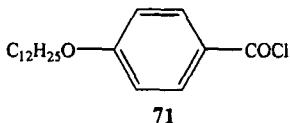
R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1)=0.9.

RMN-¹H (200 MHz, CDCl_3): 0.89 (2xt, 36H, CH_3); 1.27 (m, 192H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$); 1.47 (m, 24H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.86 (m, 24H, OCH_2CH_2); 3.6 (m large, 24 H, CH_2); 4.08 (2xt, 24H, OCH_2); 4.50 (s large, 12H, Cp); 4.95 (s large, 24H, Cp); 6.95 (d, 6H arom.); 7.24 (m, 24H arom.); 7.56 (m, 24H arom.); 7.68 (s, 6H arom.); 7.82 (d, 6H arom.).

Anal. élém. $\text{C}_{342}\text{H}_{438}\text{Fe}_6\text{O}_{42}\text{N}_6$ (5640.30) ; Calc. : C 72,83, H 7.83, N 1.49 ; mesuré : C 72.15, H 7.88, N 1.37.

Partie expérimentale

Chlorure de p-(dodécyloxy)benzoyle.

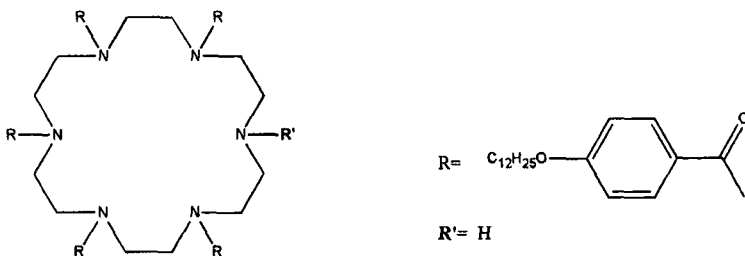


1.8g (5.87 mmol) de l'acide 4-dodécyloxybenzoïque dans 100ml de CH_2Cl_2 sec, 6ml (70.44 mmol) de chlorure d'oxalyle et quelques gouttes de pyridine sont chauffés à 60°C , sous azote, pendant 7h. Le solvant est évaporé, nous obtenons 1.72g (90%) de **71**, qui est utilisé sans autre purification dans l'étape suivante.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt } 1 : 1) = 0.82$.

RMN^{-1}H (200MHz, CDCl_3) : 0.88 (t, 3H, CH_3) ; 1.27 (m, 18H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$) ; 1.76 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.05 (t, 2H, OCH_2) ; 6.95 (d, 2H arom.) ; 8.07 (d, 2H arom.).

4,7,10,13,16-Penta-(4-dodécyloxybenzoyl)-1,4,7,10,13,16-hexa-azacyclooctadecane.
(Procédure modifiée d'après les réf.60,65 et 66).



Une solution de 1.72g (5.29 mmol) de **71** dans 120ml de CH_2Cl_2 sec est additionnée lentement sous un courant d'azote à une solution à 60°C de 277mg (1.06 mmol) de 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane et 0.75ml (5.29 mmol) de Et_3N dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. Le mélange réactionnel est laissé à 60°C pendant 24h.. Ensuite, le solvant est évaporé et le résidu bien sec est purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 (dans un

Partie expérimentale

rapport de silice minimum de 50/1). Le produit hexasubstitué est élué en premier avec un mélange ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1 : 1) et finalement le produit pentasubstitué est élué lentement avec du ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95 : 5), puis il est recristallisé dans du $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 108 mg (6%) de **68** sont obtenus.

$F=124^\circ\text{C}$.

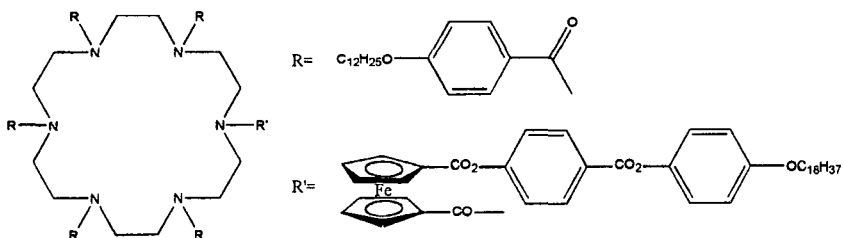
$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH } 95 : 5)=0.33$.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 0.89 (t, 15H, CH_3) ; 1.27 (m, 90H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$) ; 1.78 (m, 10H, OCH_2CH_2) ; 2.8 (m large, 4H, $\text{CH}_2\text{-NH}$) ; 3,7 (m large, 20H, $\text{CH}_2\text{-N-}$) ; 3.94 (t, 10H, OCH_2) ; 6.85 (m large, 10H arom.) ; 7.3 (m large, 10H arom.).

FAB(NBA) : 1701 (100, $[\text{M}+1]^+$), 1432 (20), 1035 (20), 706 (50), 663 (70).

Anal. élém. $\text{C}_{107}\text{H}_{170}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (1700.55) : Calc. : C 75.57, H 10.08, N 4.94 ; mesuré : C 75.62, H 9.98, N 4.80.

1-[1-Carbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxyphényloxy-carbonyl)-phényle]-4,7,10,13,16-penta-(4-dodécyloxybenzoyl)-1,4,7,10,13,16-hexaazacyclo octadecane. (Procédure modifiée d'après les réf.60,65 et 66).



69

Une solution de 76mg (0.1mmol) de **50** dans du CH_2Cl_2 sec est additionnée goutte à goutte sous un courant d'azote à une solution maintenue à 0°C de 113mg (0.067mmol) de **68** et 0.02ml (0.134mmol) de Et_3N dans du CH_2Cl_2 sec. La réaction est maintenue à 0°C pendant 15min., ensuite nous la laissons revenir à t.a.. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution de NaHCO_3 sat. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95 : 5). La recristallisation est effectuée dans du $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 94mg (58%) de **69** sont obtenus.

Partie expérimentale

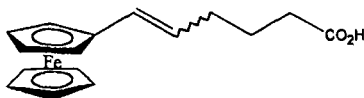
R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH } 95:5$)=0.40.

F=120°C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl_3) : 0.88 (t, 18H, CH_3) ; 1.26 (m, CH_2) ; 1.44 (m, CH_2) ; 1.58 (m, CH_2) ; 1.77 (m, CH_2) ; 3.69 (m large, $\text{CH}_2\text{-N}$, 24H) ; 3.95 (t, OCH_2 , 10H) ; 4.46 (s, Cp) ; 4.56 (s, Cp) ; 4.94 (s, Cp) ; 5.01 (s, Cp) ; 6.82 (m large, 10H arom.) ; 6.93 (d, 2H arom.) ; 7.09 (d, 2H arom.) ; 7.30 (m large, 10H arom.) ; 7.37 (d, 2Harom.) ; 8.22 (2xd, 2H arom.).

Anal. élém. $\text{C}_{150}\text{H}_{222}\text{FeN}_6\text{O}_{16}$ (2421.27) : Calc : C 74.41, H 9.24, N 3.47 ; mesuré : C 74.17, H 9.38, N 3.56.

Acide 6-ferrocenyl-5-(E/Z)-hexenoïque. (Selon la réf.67).



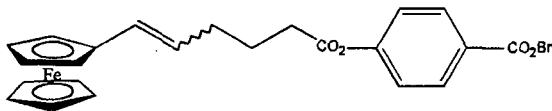
74

Une suspension de 6.21g (14.02 mmol) de bromure de (4-carboxybutyl) triphénylphosphonium dans du THF sont maintenus sous une atmosphère d'azote. Une solution de 3.15g (28.04 mmol) de potassium tert-butoxide dans du THF est additionnée goutte à goutte, la réaction vire de l'incolore à l'orange foncé. Après 30min. à t.a., 3g (4.02 mmol) de ferrocèncarboxaldehyde dans du THF sont ajoutés goutte à goutte. La solution devient brune. Après 1h., la réaction est terminée. La solution est versée dans un mélange eau/éther. La phase aqueuse est récupérée et la phase organique est lavée avec de l'eau. Les phases aqueuses réunies, sont acidifiées avec du HCl (10%) jusqu'à obtenir un précipité. Le précipité est extrait avec de l'AcOEt et la phase organique lavée avec de l'eau et séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu purifié par colonne chromatographique sur silice avec de l'AcOEt. Le rendement est de 3.82g (91%) d'un mélange cis/trans de 74.

R_f (AcOEt)=0.69.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 1.81 (q, 2H, CH_2) ; 2.11-2.48 (m, 4H, CH_2) ; 4.12 (s, 5H, Cp) ; 4.21 (s, 2H, Cp) ; 4.33 (s, 2H, Cp) ; 5.42 (dxt, 1H, $J_{\text{cis}}^1=11.4$ Hz, $\text{sp}^2\text{-CH}$) ; 5.74 (dxt, 1H, $J_{\text{trans}}^1=15.5$ Hz, $\text{sp}^2\text{-CH}$) ; 6.12 (d, 1H, $\text{sp}^2\text{-H}$, isomères cis- et trans-).

Ferrocène-1-[p-(1-hexenoyloxy)benzoate de benzyle]. (Par analogie à la réf.58).



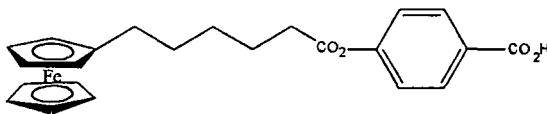
75

2.64g (12.8 mmol) de DCC dans 50ml de CH_2Cl_2 sec sont additionnés à un mélange de 3.82g (12.8 mmol) de 74, 2.92g (12.8 mmol) de 4-hydroxybenzoate de benzyle et une pointe de spatule de ppy (0.1 mmol) dans 250ml de CH_2Cl_2 sec. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à t.a. pendant 5h. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 (CH_2Cl_2) : 3.62g (56%) de 75 qui se présente sous forme d'huile.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.89$.

RMN- ^1H (200MHz, CDCl_3) : 1.81 (q, 2H, CH_2) ; 2.4 (q, 2H, CH_2) ; 2.6 (t, 2H, CH_2) ; 4.12 (s, 5H, Cp) ; 4.22 (s, 2H, Cp) ; 4.34 (s, 2H, Cp) ; 5.37 (s, 2H, CH_2Bn) ; 5.42 (dxt, 1H_{cis} , $\text{sp}^2\text{-CH}$) ; 5.74 (dxt, 1H_{trans} , $\text{sp}^2\text{-CH}$) ; 6.12 (d, 1H, $\text{sp}^2\text{-H}$, isomères cis- et trans-) ; 7.14 (d, 2H arom.) ; 7.41 (m, 5H, -Bn) ; 8.09 (d, 2H arom.).

Acide ferrocène-1-[(p-hexanoyloxy)benzoïque].



73

3.62g (7.12 mmol) de 75 et 0.4g de Pd/C (10%) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (5:1) est agité pendant 2h. sous une pression de 4 bar de H_2 . Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur SiO_2 (CH_2Cl_2 et $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1) et recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$: 2.52g (84%) de 73 ont été obtenus.

F=174°C.

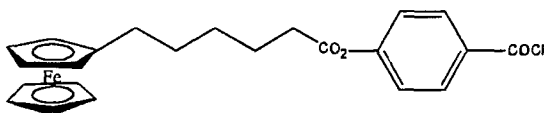
$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.57$.

Partie expérimentale

RMN-¹H (200MHz, acétone) : 1.4-1.8 (m, 6H, CH₂) ; 2.4 (t, 2H, CH₂) ; 2.62 (t, 2H, CH₂) ; 4.03 (d, 4H, Cp) ; 4.09 (s, 5H, Cp) ; 7.24 (d, 2H arom.) ; 8.08 (d, 2H arom.).

Anal. élém. C₂₃H₂₄FeO₄ (420.29) : Calc. : C 65.73, H 5.76 ; mesuré : C 65.70, H 5.81.

Chlorure de 1-[(p-hexanoyloxy)benzoyl] ferrocène

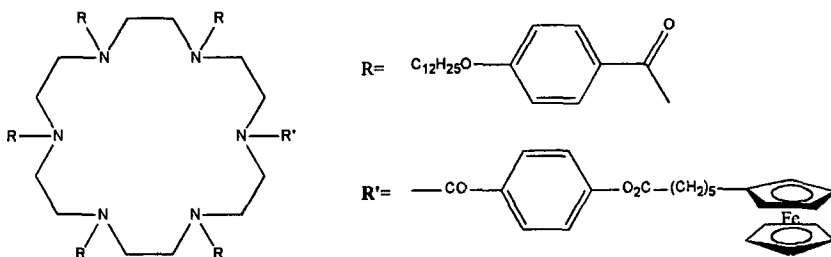


72

Une solution de 320mg (0.76 mmol) de **73** dans du CH₂Cl₂ sec, 0.8ml (9.14 mmol) de chlorure d'oxalyle et quelques gouttes de pyridine est chauffée à 60°C pendant 5h. Après évaporation du solvant, le produit est extrait avec de la ligroïne à chaud. Nous obtenons 300mg (96%) de **72**, qui est utilisé sans autre purification.

R_f(CH₂Cl₂/AcOEt 10 :1)=0.95.

1-[1-(p-hexanoyloxy)-benzoyl ferrocène]-4,7,10,13,16-penta-(4-dodécyloxybenzoyl)-1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane. (Procédure modifiée d'après les réf.60,65 et 66).



70

Une solution de 158mg (0.093mmol) de **68** dans 8ml de CH₂Cl₂ sec et 0.025ml (2.8 mmol) de Et₃N sont amenés à 0°C. Sous une atmosphère d'azote nous additionnons goutte à goutte une solution de 60mg (0.14 mmol) de **72**. Après 1h. à 0°C, nous laissons la réaction

Partie expérimentale

revenir à t.a. et nous la laissons réagir pendant 24h. Le mélange est lavé avec une solution de NaHCO_3 sat., séchée sur MgSO_4 et concentrée. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1) pour éluer le produit hexasubstitué formé lors de la réaction et l'acide de départ non réagi ; par contre le produit pentasubstitué ne migre pas. Ensuite, nous effectuons une autre colonne avec ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1), l'acide de départ est élué en premier et le produit hexasubstitué est élué avec du ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95:5). Le produit est recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 39mg (20%) de **70**.

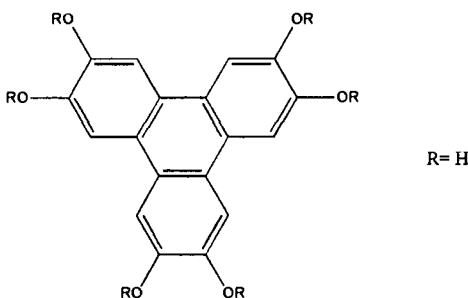
R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95:5)=0.71.

F=117°C.

RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 0.88 (t, 15H, CH_3) ; 1.27 (m, 94H, CH_2) ; 1.78 (m, 10H, CH_2) ; 2.36 (m, 2H, CH_2) ; 2.56 (m, 2H, CH_2) ; 3.73 (m large, $\text{CH}_2\text{-N}$, 24H) ; 3.95 (t, OCH_2 , 10H) ; 4.23 (s, 9H, Cp) ; 6.84 (m large, 12H arom.) ; 7.11 (m large, H arom.) ; 7.30 (m large, H arom.) ; 8.00 (H arom.).

Anal. élém. $\text{C}_{130}\text{H}_{192}\text{FeN}_6\text{O}_{13}$ (2102.82) : Calc : C 74.25, H 9.20, N 4.00 ; mesuré : C 73.76, H 9.19, N 3.81.

2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphénylène. (Selon la réf.34).



78

Sous une atmosphère inerte d'azote, 0.4ml (4.28mmol) de BBr_3 sont ajoutés goutte à goutte à une solution à -80°C de 250mg (0.612 mmol) de 2,3,6,7,10,11-

Partie expérimentale

hexaméthoxytriphénylène dans 10ml de CH_2Cl_2 sec. Le mélange est maintenu à -80°C pendant 1h. et puis nous le laissons revenir à t.a. La solution est de couleur beige ; 5ml d'eau sont additionnés, la solution devient violette. Le CH_2Cl_2 est évaporé et la solution restante est refroidie et filtrée sur büchner. Le précipité est séché à l'étuve à vide avec du P_2O_5 , 119mg (60%) d'un solide violet foncé sont obtenus.

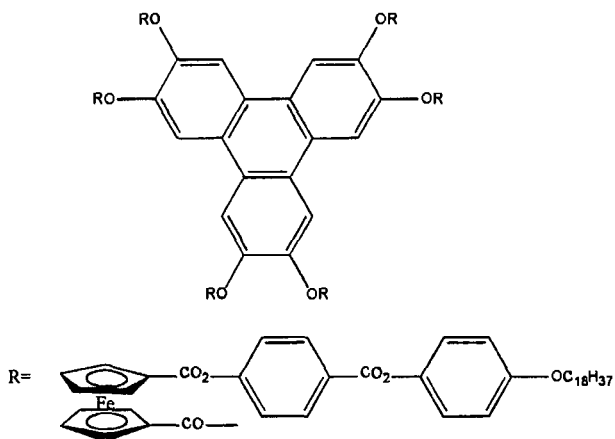
$F=>300^\circ\text{C}$.

R_f : ne migre pas.

RMN- ^1H (200MHz, acétone) : 7.81 (s, 6H, OH) ; 8.28 (s, 6H arom.).

MS :324 $[\text{M}]^+$.

2,3,6,7,10,11-Hexa-[1-carboxyloxyferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxy carbonyl)-phényle] triphénylène. (Par analogie à la réf.34).



76

Sous une atmosphère inerte d'azote, 2g (2.64 mmol) de **50** dans 100ml de CH_2Cl_2 sec sont additionnés à une solution à 60°C de 95mg (0.29 mmol) de 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène dans 10ml de pyridine. Le mélange réactionnel est laissé pendant 14h., puis il est refroidi et transvasé dans un b cher contenant de la glace et 20ml de HCl conc. Le produit est extrait avec du CH_2Cl_2 et lavé avec H_2O , une solution de NaHCO_3 et

Partie expérimentale

finalement H₂O. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ et concentrées. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur SiO₂, une première fois avec (CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt 10 : 1 et CH₂Cl₂/AcOEt 1 : 1) et une deuxième avec (CH₂Cl₂ et CH₂Cl₂/AcOEt 50 : 1). Le produit est recristallisé dans du CH₂Cl₂/MeOH, 91mg (7%) de 76.

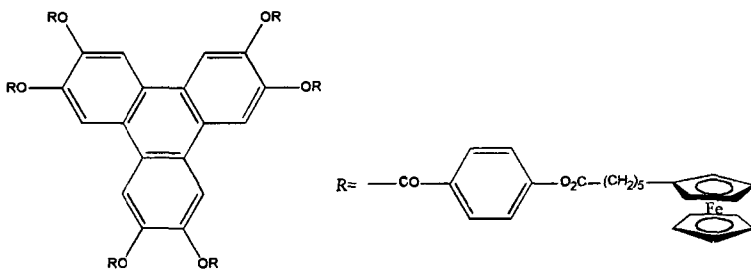
F=240°C.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 10 : 1) : 0.68.

RMN-¹H (400MHz, CDCl₃) : 0.88 (t, 18H, CH₃) ; 1.26 (m, 168H, O(CH₂)₃(CH₂)₁₄) ; 1.43 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₂) ; 1.76 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 3.92 (m large, 12H, OCH₂) ; 4.57 (s, 12H, Cp) ; 4.74 (s, 12H, Cp) ; 5.06 (m large, 24H, Cp) ; 6.87 (d, 12H arom.) ; 6.99 (d, 12H arom.) ; 7.31 (m large, 12H arom.) ; 8.14 (m large, 12H arom. + 6H TP).

Anal. élém. C₂₇₆H₃₂₄Fe₆O₄₂ (4648.64) : Calc. : C 71.31, H 7.02 ; mesuré : C 70.86, H 6.95.

2,3,6,7,10,11-Hexa-[1-ferrocène-(p-(hexanoyloxy)benzoyl)] triphénylène. (Procédure modifiée d'après la réf.35).



77

Une solution de 86mg (0.26 mmol) de 78 dans du THF sec et 0.37ml (2.64 mmol) de Et₃N à 0°C, sous une atmosphère d'azote. Une solution de 2.1g (2.38 mmol) de 72 dans du CH₂Cl₂ sec est additionnée goutte à goutte. L'adjonction terminée, nous laissons le mélange revenir à t.a. et nous chauffons à 40°C pendant 24h. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par colonne chromatographique de silice avec (CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 50 : 1 et CH₂Cl₂/AcOEt 10 : 1). Nous obtenons deux fractions, le produit désiré se trouve dans la

Partie expérimentale

première fraction qui est passée à nouveau sur une colonne de silice avec ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50 :1). Nous recristallisons le produit dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 146mg (20%) de **77** sont obtenus.

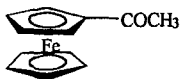
R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50 :1)=0.92.

F=171°C.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 1.51 (m, 4H, $(\text{CH}_2)_2$) ; 1.76 (m, 2H, CH_2) ; 2.36 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cp}$) ; 2.54 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$) ; 4.11 (s, Cp) ; 4.15 (s, Cp) ; 6.93 (d, 2H arom.) ; 7.89 (d, 2H arom.) ; 8.32 (s, 6H TP).

Anal. élém. $\text{C}_{156}\text{H}_{144}\text{Fe}_6\text{O}_{24}$ (2737.91) : Calc. : C 68.44, H 5.30 ; mesuré : C 68.16, H 5.25.

Acétylferrocène. (Selon les réf.39 et 68).



80

Sous une atmosphère inerte d'azote, 39g (0.21 mol) de ferrocène sont dissous dans 800ml de CH_2Cl_2 sec. Une suspension de 16.45g (0.21 mol) de chlorure d'acétyle et 33.6g (0.21 mol) de AlCl_3 dans 800ml de CH_2Cl_2 sec sont ajoutés goutte à goutte sous forte agitation. La solution est chauffée à reflux durant 3h., elle devient d'une couleur violet. Le mélange réactionnel, après avoir refroidi, est versé sur de la glace. Le mélange devient brun. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 . Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 et concentrées. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur silice avec (hexane/ AcOEt 2 :1) : 38.2g (88%) de **80** sont obtenus.

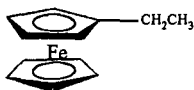
F=84°C (83-85°C ⁶⁸)

R_f (Hex/ AcOEt 2 :1)=0.39.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 2.4 (s, 3H, CH_3) ; 4.26 (s, 5H, Cp) ; 4.52 (t, 2H, Cp) ; 4.77 (t, 2H, Cp).

Partie expérimentale

Ethylferrocène. (Selon les réf.39 et 69).



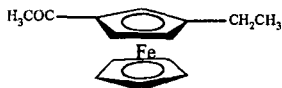
81

Sous atmosphère inerte d'azote et à 0°C, 25.33g (1.19 mol) de AlCl_3 sont ajoutés par portions et sous forte agitation à une suspension de 7.2g (0.19 mol) de LiAlH_4 dans 350ml d'éther sec. Une solution de 41g (0.18 mol) de **80** dans un mélange éther/THF (1 : 1) est additionnée goutte à goutte sous forte agitation pendant 15min. Une fois l'adjonction terminée, nous laissons réagir pendant 20min. et le mélange est ensuite versé prudemment sur de la glace. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther et les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaHCO_3 sat., puis NaCl sat. Après séchage sur MgSO_4 , le solvant est éliminé : 39g (100%) de **81** (huile) sont obtenus.

R_f (Hex/AcOEt 4 : 1)=0.78.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 1.26 (t, 3H, CH_3) ; 2.43 (q, 2H, CH_2) ; 4.14 (d, 2H, Cp) ; 4.19 (s, 5H, Cp) ; 4.25 (d, 2H, Cp).

1,3-Acétyléthylferrocène. (Selon les réf.70 et 71).



82

Sous une atmosphère inerte d'azote, une suspension solubilisée au maximum de 32.8g (0.25 mol) de AlCl_3 et 19.3g (0.25 mol) de chlorure d'acétyle dans 400ml de CH_2Cl_2 sec, est additionnée sous forte agitation par un goutte à goutte rapide à une solution de 47.7g (0.22 mol) de **81** dans 400ml de CH_2Cl_2 sec. La solution vire de l'orange au violet. Après adjonction, la solution est agitée pendant 50min., puis versée sur de la glace. La phase organique est récupérée, lavée avec NaCl sat., puis de l'eau. La solution est séchée sur MgSO_4 et concentrée. Nous obtenons une huile rouge qui contient trois isomères. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice. En premier, le mélange est passé sur une colonne de 1.5kg de silice avec (hexane/AcOEt 4 : 1) avec un débit très rapide, dans le but d'éliminer le produit de départ non réagi et l'isomère (1,2) (en partie).

Partie expérimentale

Ensuite, le reste est purifié sur une colonne de 1.5kg de silice avec (heptane/éther 4 :1). Nous récupérons encore un peu du produit de départ et de l'isomère (1,2), mais aussi une partie de l'isomère (1,3) qui est le dernier produit à être élué. Après plusieurs colonnes, nous obtenons selon l'ordre d'éluion : 7g (13%) de l'isomère (1,2) ; 20g (37%) de l'isomère (1,1') et finalement 21g (38%) de l'isomère (1,3) **82**.

Isomère (1,2) :

R_f (hex/AcOEt 4 :1)=0.4.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 1.18 (t, 3H, CH₃) ; 2.41 (s, 3H, -COCH₃) ; 2.67 (m, CH(H)CH₃) ; 2.80 (m, CH(H)CH₃) ; 4.13 (s, 5H, Cp) ; 4.33 (t, Cp) ; 4.45 (t, Cp) ; 4.60 (q, Cp).

Isomère (1,1') :

R_f (hex/AcOEt 4 :1)=0.32.

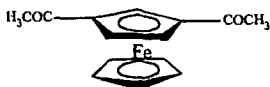
RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 1.15 (t, 3H, CH₃) ; 2.30 (q, 2H, CH₂) ; 2.40 (s, 3H, -COCH₃) ; 4.10 (s, 4H, Cp) ; 4.45 (t, 2H, Cp) ; 4.70 (t, 2H, Cp).

*Isomère (1,3), **82** :*

R_f (hex/AcOEt 4 :1)=0.29.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 1.19 (t, 3H, CH₃) ; 2.33 (s, 3H, -COCH₃) ; 2.36 (q, 2H, CH₂) ; 4.10 (s, 5H, Cp) ; 4.39 (s, 1H, Cp) ; 4.66 (s, 2H, Cp).

1,3-Diacétylferrocène. (Selon les réf.70, 72 et 73).



83

Sous une atmosphère d'azote, 84.1g (0.97 mol) de MnO₂ activé (sous vide à 140°C pendant 24h) sont ajoutés à une solution de 15g (0.061 mol) de **82** dans 800ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange est agité à 60°C pendant 6 jours. Une portion de 10.3g (0.122 mol) de MnO₂ activé est rajoutée chaque jour pendant la durée de la réaction. Lorsque la réaction est terminée, le MnO₂ est filtré sur micropores et le filtrat évaporé pour récupérer une partie du produit final. Le restant du produit est récupéré par extraction au Soxhlet du MnO₂ filtré

Partie expérimentale

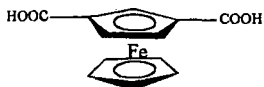
avec du CH_2Cl_2 pendant 24h. Le solvant est évaporé. Le produit final réuni est purifié par colonne chromatographique sur silice avec ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10 :1). Si nous avons encore des restes d'acétyléthylferrocène (1,1') de l'étape précédente, cette colonne permet une séparation plus facile des deux isomères. Nous obtenons 6g (36%) de **83**.

$F=182^\circ\text{C}$ ($180-181^\circ\text{C}$ ^{71,72}).

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10 :1)=0.15.

RMN-¹H (200MHz, acétone) : 2.43 (s, 6H, -COCH₃) ; 4.24 (s, 5H, Cp) ; 5.04 (d, 2H, Cp) ; 5.34 (t, 1H, Cp).

Acide ferrocène-1,3-dicarboxylique. (Selon la réf.74).



84

Une solution de 19.5g (0.49 mol) de NaOH dans 100ml H_2O est refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace. 6.84ml (0.133 mol) de Br_2 sont ajoutés goutte à goutte sous forte agitation. Le mélange est laissé à 0°C pendant 10min. Ensuite, 70ml de dioxane sont additionnés goutte à goutte et 6g (0.022 mol) de **83** broyés sont ajoutés par petites portions. Le mélange est agité à 0°C pendant 1h., puis il est extrait trois fois avec du CH_2Cl_2 pour récupérer le produit de départ non réagi. La phase aqueuse est acidifiée avec du HCl 5N à $\text{pH}=2.8$, à l'aide d'un pH-mètre, et immédiatement extraite avec de l'AcOEt jusqu'à avoir une phase aqueuse décolorée. Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau et séchées sur MgSO_4 sous agitation pendant 1h., pour éliminer les restes de HCl. Le solvant est évaporé et nous récupérons 4.2g (70%) de **84**.

$F=228^\circ\text{C}^d$ (228°C ^{d 73}).

(d = décomposition)

RMN-¹H (200MHz, acétone) : 4.29 (s, 5H, Cp) ; 4.98 (s, 2H, Cp) ; 5.32 (s, 1H, Cp).

Partie expérimentale

1,3-Dichlorocarboxyferrocène. (Selon la réf.57).



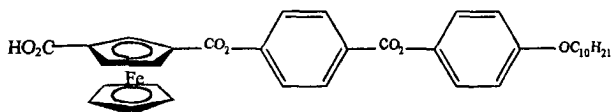
85

Une solution de 6.8g (0.025 mol) de **84**, 43ml (0.5 mol) de chlorure d'oxalyle et 3ml de pyridine dans 400ml de CH_2Cl_2 sec est chauffée à reflux pendant 7h., à l'abri de la lumière. Le solvant est évaporé et le résidu extrait avec de la ligroïne à chaud. Nous récupérons 7g (91%) de **85**, qui est utilisé sans autre purification.

F=99°C (98-100°C ⁵⁷).

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 4.51 (s, 5H, Cp) ; 5.26 (s, 2H, Cp) ; 5.67 (s, 1H, Cp).

Acide 3-[p-(p'-décyloxyphényloxy-carbonyl)phényle] ferrocène-1-carboxylique.
Racémique. (Selon les réf.55 et 75).



(±)-79

Sous atmosphère inerte d'azote, une solution de 7.8g (0.025 mol) de p-hydroxy-benzoate de p'-décyloxyphényle¹⁴⁴ dans du CH_2Cl_2 sec est additionnée par un goutte à goutte très lent à l'aide d'une ampoule à Brome, à une solution de 6.42g (0.025 mol) de **85** dans du CH_2Cl_2 sec et 4ml de pyridine à t.a.. Ensuite, nous chauffons à reflux pendant 9h. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par colonne chromatographique sur silice avec du (CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10 : 1 et $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10 : 1 + 1% d'acide acétique). Après recristallisation dans ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$), nous obtenons 5.3g (40%) de **(±)-79**.

F=186°C (186°C ⁷⁴).

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10 : 1)=0.2.

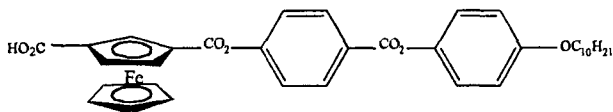
Partie expérimentale

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 0.89 (t, 3H, CH₃) ; 1.28 (m, 12H, O(CH₂)₃(CH₂)₆) ; 1.43 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 3.97 (t, 2H, OCH₂) ; 4.42 (s, 5H, Cp) ; 5.16 (s, 1H, Cp) ; 5.21 (s, 1H, Cp) ; 5.67 (s, 1H, Cp) ; 6.94 (d, 2H arom.) ; 7.13 (d, 2H arom.) ; 7.34 (d, 2H arom.) ; 8.29 (d, 2H arom.).

IR(KBr) : 3446 br, 2926 m, 2853 m, 1728 s (C=O), 1666 s, 1509 s, 1482 m, 1248 s, 1192 s, 1162 s, 1149 m, 1078 m, 1047 m, 756 f.

Anal. élém. C₃₅H₃₈FeO₇ (626.53) : Calc. : C 67.09, H 6.11 ; mesuré : C 67.04, H 5.95.

Acide 3-[p-(p'-décyloxyphényloxy)carbonyl]phényle]ferrocène-1-carboxylique(-).



(-)-87

Formation d'un sel diastéréomérique :

Nous effectuons trois fois les manipulations de la manière suivante :

1.45g (2.31 mmol) d'acide (±)-79 sont dissous à chaud dans 130ml de CH₂Cl₂ sec. Nous laissons refroidir un peu et nous additionnons une solution de 140mg (1.16 mmol) de (R)-(+)-PEA dans 14.5ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est laissée une nuit à t.a. ; ensuite, elle est filtrée sur micropores. Le sel obtenu est séché. Nous avons obtenu 743mg (86%) pour le sel 1, 709mg (82%) pour le sel 2 et 701mg (81%) pour le sel 3.

Nous recristallisons chaque sel séparément de la même façon que le sel 1 ci-dessous :

743mg du sel 1 obtenus sont recristallisés dans 74ml d'un mélange CH₂Cl₂ sec/acétone puriss. (1 : 1) pendant une nuit à t.a. Nous filtrons sur micropores et séchons à la pompe à huile. Nous récoltons 554mg (75%) de sel 1.

Nous avons obtenu 495mg (70%) pour le sel 2 et 479mg (68%) pour le sel 3.

Régénération de l'acide (-)-87 :

Nous régénérons chaque sel séparément selon la même technique que le sel 1 suivant :

Partie expérimentale

Nous plaçons 554mg du sel 1 dans 40ml de CH_2Cl_2 et une solution de 40ml de HCl 5N dans un entonnoir à séparation. Nous agitons vigoureusement et séparons les phases. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et concentrée. Nous obtenons 442mg d'acide 1.

De même, nous avons 411mg d'acide 2 et 396mg d'acide 3.

Pour chacun des acides nous avons effectué un dérivé avec la (R)-(+)-PEA pour former le mélange diastéréoisomérique de 90 qui nous permet de déterminer la pureté optique par HPLC et par RMN- ^1H , pour tous les trois nous obtenons des excès énantiomériques supérieurs à 90%. Donc, nous pouvons réunir les trois acides puisqu'ils ont des puretés optiques comparables. Nous recristallisons le tout dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane. Nous récupérons 925mg (64%) de (-)-87.

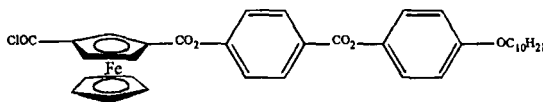
F=170°C.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt } 10 : 1)=0.2$.

RMN- ^1H (200MHz, acétone) : 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.31 (m, 12H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6$) ; 1.46 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.03 (t, 2H, OCH_2) ; 4.44 (s, 5H, Cp) ; 5.14 (dxd, 1H, Cp) ; 5.19 (dxd, 1H, Cp) ; 5.52 (t, 1H, Cp) ; 7.01 (d, 2H arom.) ; 7.22 (d, 2H arom.) ; 7.52 (d, 2H arom.) ; 8.27 (d, 2H arom.).

Anal. élém. $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{FeO}_7$ (626.53) : Calc. : C 67.10, H 6.11 ; mesuré : C 67.08, H 6.27.

1-Chlorocarbonylferrocène-3-carboxylique de p-(p'-décyloxyphényloxy-carbonyl)-phényle. (Selon les réf.75 et 76).



89

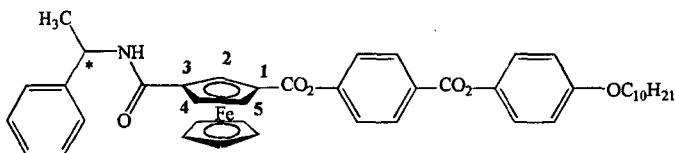
Une solution de 250mg (0.441 mmol) d'acide (-)-87 est chauffée à reflux pendant 3h. dans 15ml de CH_2Cl_2 sec avec 670mg (5.29 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5 gouttes de pyridine. Après évaporation du solvant, le produit est extrait avec de la ligroïne à chaud. Nous obtenons 273mg (96%) de 89. Le produit est utilisé sans autre purification.

F=118-120°C.

Partie expérimentale

RMN-¹H (400MHz, CDCl₃) : 0.89 (t, 3H, CH₃) ; 1.28 (m, 12H, O(CH₂)₃(CH₂)₆) ; 1.33 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 3.97 (t, 2H, OCH₂) ; 4.50 (s, 5H, Cp) ; 5.21 (d, 1H, Cp) ; 5.34 (d, 1H, Cp) ; 5.74 (s, 1H, Cp) ; 6.94 (d, 2H arom.) ; 7.13 (d, 2H arom.) ; 7.33 (d, 2H arom.) ; 8.29 (d, 2H arom.).

Ferrocène-1-carboxylate de p-(p¹-décyloxyphényloxy-carbonyl)phényle-3-(phényléthylamide)



90

A partir du monoacide (±)-79 racémique :

107mg (0.843 mmol) de chlorure d'oxalyle et 3 gouttes de pyridine sèche sont ajoutées à une suspension de 24.2mg (0.0427 mmol) du monoacide (±)-79 dans 8ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange est chauffé à reflux durant 3h. puis évaporé à sec. Le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne 60-90°C jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée. Après élimination du solvant, 35.3mg (100%→25.0mg) d'un solide orange contenant le chlorure d'acide sont obtenus et dissous dans 6ml de CH₂Cl₂ sec. 19.0mg (0.157mmol) de (R)-(+)-PEA sont ajoutés et le mélange réactionnel est chauffé 15h. à reflux. Après refroidissement, la solution réactionnelle est lavée avec une solution de HCl diluée puis avec une solution de NaHCO₃ diluée et séchée sur MgSO₄. Après filtration et élimination du solvant, 27.2mg de 90 sont obtenus avec une pureté suffisante pour effectuer la détermination de rapport diastéréoisomérique par HPLC et RMN-¹H. Une purification par colonne chromatographique sur silice a été effectuée avec (CH₂Cl₂/AcOEt 98:2) : 22.1mg (71%) de 90 sont obtenus.

RMN-¹H (spectre figure 51) : l'attribution des signaux suffisamment dédoublés à chacun des diastéréoisomères a été faite par soustraction des signaux enregistrés pour l'amide 90 obtenu à partir du monoacide (-)-87 et de la (R)-(+)-PEA (voir mode opératoire ci-dessous). Les signaux suivis d'un A sont dus au diastéréoisomère de l'amide 90 obtenu à partir du monoacide(-)-87 et de la (R)-(+)-PEA et ceux suivis d'un B pour l'autre diastéréoisomère. Les signaux insuffisamment dédoublés pour être attribués sont suivis de AB* et les signaux identiques aux deux diastéréoisomères sont suivis de AB :

Partie expérimentale

(200MHz, acétone) : 0.89 AB (t, 3H, CH₃); 1.25-1.55 AB (m large, 14H, O(CH₂)₃(CH₂)₇); 1.57 AB^{*} (d, 3H, CHCH₃); 1.73-1.84 AB (m, 2H, OCH₂CH₂); 4.03 AB (t, 2H, OCH₂); 4.28 A (s, 5H, Cp); 4.33 B (s, 5H, Cp); 5.10 AB (dxd, 1H, Cp position 5); 5.19 A (dxd, 1H, Cp position 4); 5.24 B (dxd, 1H, Cp position 4); 5.28 AB^{*} (quint., 1H, CHCH₃); 5.65 B (t, 1H, Cp position 2); 5.70 A (t, 1H, Cp position 2); 7.01 AB (d, 2H arom.); 7.21 AB (d, 2H arom.); 7.27-7.56 AB^{*} (m, 5H arom.); 7.48 AB (d, 2H arom.); 7.70 B (d, 1H, NH); 7.74 A (d, 1H, NH); 8.26 AB (d, 2H arom.).

A partir du monoacide (-)-87 non-racémique:

2 gouttes de chlorure d'oxalyle (~15mg, ~120µmol) et 1 goutte de pyridine sèche sont ajoutés à une suspension de 3.00mg (5.30µmol) d'acide (-)-87 dans 3 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange est chauffé à reflux pendant 3h. puis évaporé à sec. Le résidu noir est extrait à chaud avec 3 fois 5ml de ligroïne. Après élimination du solvant, le chlorure d'acide 89 est dissous dans 3ml de CH₂Cl₂ sec. 1 goutte de (R)-(+)-PEA (~8mg, ~65µmol) est ajoutée et le mélange réactionnel est chauffé 3h. à reflux. Après refroidissement, la solution est lavée avec une solution diluée de HCl puis une solution diluée de NaHCO₃ et séchée sur MgSO₄. Après filtration et élimination du solvant, ~4mg de 90 sont obtenus avec une pureté suffisante pour effectuer la détermination de rapport diastéréomérique par HPLC et RMN-¹H. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec (CH₂Cl₂/AcOEt 98:2) : ~2.5mg (64%) de 90 sont obtenus.

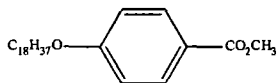
RMN-¹H (200MHz, acétone): 0.89 (t, 3H, CH₃); 1.25-1.55 (m large, 14H, O(CH₂)₃(CH₂)₇); 1.57 (d, 3H, CHCH₃); 1.73-1.84 (m, 2H, OCH₂CH₂); 4.03 (t, 2H, OCH₂); 4.28 (s, 5H, Cp); 5.10 (dxd, 1H, Cp position 4); 5.19 (dxd, 1H, Cp position 5); 5.28 (quint., 1H, CHCH₃); 5.70 (t, 1H, Cp position 2); 7.01 (d, 2H arom.); 7.21 (d, 2H arom.); 7.27-7.56 (m, 5H arom.); 7.48 (d, 2H arom.); 7.74 (d, 1H, NH); 8.26 (d, 2H arom.).

MS: 729 (M⁺).

Anal. élém. C₄₃H₄₇NO₆Fe (729.69); Calc.: C 70.78, H 6.49, N 1.92; mesuré: C 70.60, H 6.61, N 1.90.

Partie expérimentale

p-Octadécyloxybenzoate de méthyle. (Selon les réf.41 et 62).

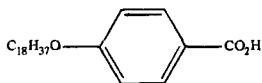


92

A une solution de 10g (0.066 mol) de p-hydroxybenzoate de méthyle dans 150ml de DMF, 21.9g (0.066 mol) de bromure d'octadecane et 10.9g (0.079 mol) de K_2CO_3 sont additionnés. Le mélange est chauffé à 120°C pendant 2h. Après filtration, élimination du solvant et lavage avec NaOH 2N, nous récupérons par recristallisation dans EtOH : 26.7g (90%) de 92.

RMN-¹H (200MHz, $CDCl_3$) : 0.84 (t, 3H, CH_3) ; 1.21 (m, 28H, $O(CH_2)_3(CH_2)_{14}$) ; 1.45 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$) ; 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.84 (s, 3H, CH_3) ; 3.96 (t, 2H, OCH_2) ; 6.86 (d, 2H arom.) ; 7.93 (d, 2H arom.).

Acide p-octadécyloxybenzoïque. (Selon les réf.41 et 62).



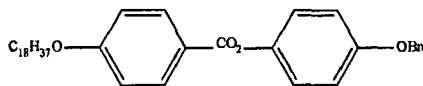
93

26.7g (0.066 mol) de 92 dans EtOH et 25.92g (0.46 mol) de KOH sont agités pendant 17h. à t.a. Une fois la réaction terminée, nous acidifions avec du HCl 5N, filtrons et lavons le précipité avec de l'eau. Nous récupérons 25g (97%) de 93.

R_f (CH_2Cl_2 /AcOEt 1 : 1)=0.52

Partie expérimentale

p-Octadécyloxybenzoate de p'-benzyloxyphényle. (Par analogie à la réf.58).



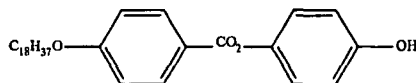
94

A une solution de 10g (25.6 mmol) de **93**, 5.13g (25.6 mmol) d'hydroquinone monobenzyloxy et une pointe de spatule de ppy dans 450ml de CH_2Cl_2 sec, nous additionnons 5.81g (28.16 mmol) de DCC dans 100ml de CH_2Cl_2 sec. Après 7h. de réaction, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par colonne chromatographique sur silice avec CH_2Cl_2 comme éluant. 8.05g (55%) de **94** ont été obtenus.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.78$.

RMN-¹H (200MHz, CDCl_3) : 0.88 (t, 3H, CH_3) ; 1.27 (m, 28H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$) ; 1.55 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1.82 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.04 (t, 2H, OCH_2) ; 5.08 (s, 2H, CH_2Bn) ; 6.96 (d, 2H arom.) ; 7.01 (d, 2H arom.) ; 7.13 (d, 2H arom.) ; 7.41 (m, 5H, Bn) ; 8.13 (d, 2H arom.).

p-(p-Octadécyloxybenzoyloxy) phénol. (Selon les réf.41 et 62).



91

4g (6.98 mol) de **94** et 0.4g de Pd/C (10%) dans 300ml de CH_2Cl_2 est agitée pendant 8h. sous une pression de 4 bar de H_2 . Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique sur silice avec ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1) et sa recristallisation dans l'EtOH à chaud. Nous récoltons 3.27g (97%) de **91**.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0.15$.

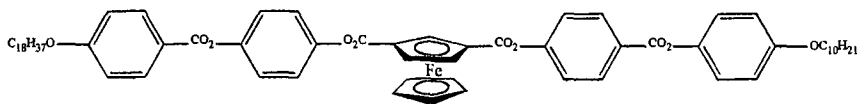
$F=117^\circ\text{C}$ (117°C ⁶²).

Partie expérimentale

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 0.88 (t, 3H, CH₃) ; 1.27 (m, 28H, O(CH₂)₃(CH₂)₁₄) ; 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1.83 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 4.04 (t, 2H, OCH₂) ; 6.84 (d, 2H arom.) ; 6.96 (d, 2H arom.) ; 7.05 (d, 2H arom.) ; 8.13 (d, 2H arom.).

Anal. élém. C₃₁H₄₆O₄ (482.70) : Calc. : C 77.14, H 9.61 ; mesuré : C 77.01, H 9.79.

Ferrocène-1-carboxylate de p-(p'-décyloxyphényloxy-carbonyl)phényle-3-carboxylate de p-(p'-octadécyloxybenzoate de phényle)- (+).



(+)-88

Une solution de 250mg (0.39 mmol) de **89**, 188mg (0.39 mmol) de **91**, 40mg (0.39 mmol) de Et₃N dans du CH₂Cl₂ sec est chauffée à reflux pendant 3h. Après refroidissement, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par colonne chromatographique sur silice avec une première fois (CH₂Cl₂/AcOEt 50 :1) et une deuxième (CH₂Cl₂/AcOEt 100 :1). Le produit est recristallisé dans CH₂Cl₂/EtOH : 116mg (27%) de (+)-**88** sont obtenus.

F=201°C.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 100 :1)=0.6.

RMN-¹H (200MHz, CDCl₃) : 0.89 (t, 6H, CH₃) ; 1.27 (m, 40H, CH₂) ; 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1.8 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 3.97 (t, 2H, OCH₂) ; 4.06 (t, 2H, OCH₂) ; 4.47 (s, 5H, Cp) ; 5.27 (s, 2H, Cp) ; 5.79 (s, 1H, Cp) ; 6.94 (d, 2H arom.) ; 6.98 (d, 2H arom.) ; 7.12 (d, 2H arom.) ; 7.27 (d, 4H arom.) ; 7.35 (d, 2H arom.) ; 8.15 (d, 2H arom.) ; 8.29 (d, 2H arom.).

IR(KBr) : 3443 br, 2921 s, 2851 s, 1733 s (C=O), 1607 m, 1510 s, 1467 m, 1271 s, 1258 m, 1229 m, 1190 s, 1163 s, 1073 m, 1039 m, 763 f.

Anal. élém. C₆₆H₈₂FeO₁₀ (1091.21) : Calc. : C 72.65, H 7.57 ; mesuré : C 72.79, H 7.77.

7. BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Dalcanale, *Macrocyclic Liquid Crystals, Compr. Supramol. Chem.*, **1996**, *10*, 583.
- 2 P. J. Collings, *Liquid Crystals, Adam Hilger*, **1990**.
- 3 F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, *9*, 421.
- 4 H.-T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 375.
- 5 J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1991**, *1*, 307.
- 6 D. Coates, G. W. Gray, *Physics Lett. A*, **1973**, *45*, 115.
- 7 D. W. Bruce, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 699.
- 8 D. W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2983.
- 9 D. Vorländer, *Bre. Dtsch. Chem. Ges.*, **1910**, *43*, 3120.
- 10 A.-M. Giroud, V. T. Mueller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1977**, *41*, 11.
- 11 C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7017.
- 12 R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 2093.
- 13 F. Neve, M. Ghedini, *J. Inclusion Phenom.*, **1993**, *15*, 259.
- 14 F. Neve, M. Ghedini, A.-M. Levelut, O. Francescangeli, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 70.
- 15 F. Neve, M. Ghedini, G. De Munno, A.-M. Levelut, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 688.
- 16 F. Neve, M. Ghedini, O. Francescangeli, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 931.
- 17 F. Neve, M. Ghedini, O. Francescangeli, *Liq. Crystals*, **1996**, *21*, 625.
- 18 R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1271.
- 19 S. Chandrasekar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pranama*, **1977**, *7*, 471.
- 20 J. Billard, J. C. Dubois, N. H. Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.*, **1978**, *2*, 535.
- 21 C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthête, *J. Phys., Paris*, **1979**, *C-3-17*, 40.
- 22 J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1794.
- 23 S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyl, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr. Amos, P. A. Sprengeler, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7666.
- 24 J. Malthête, A.-M. Levelut, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1434.

Bibliographie

- 25 C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, **1989**, *5*, 1757.
- 26 G. Lattermann, *Liq. Cryst.*, **1989**, *6*, 619.
- 27 A. Liebman, C. Mertesdorf, Th. Plenisy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1375.
- 28 G. Lattermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, *182B*, 299.
- 29 U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 2247.
- 30 U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 607.
- 31 M. Seitz, Th. Plenisy, K. Schimossek, M. Edelmann, H. Ringsdorf, H. Fischer, H. Uyama, Sh. Kobayashi, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6560.
- 32 G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 30.
- 33 N. H. Tinh, H. Gasparoux, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, *68*, 101.
- 34 D. R. Beattie, P. Hindmarsh, J. W. Goodby, S. D. Haslam, R. M. Richardson, *J. Mater. Chem.*, **1992**, *2*, 1261.
- 35 P. Hindmarsh, M. Hird, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, 1117.
- 36 P. Hindmarsh, M. J. Watson, M. Hird, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 2111.
- 37 D. Vorländer, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Veruandschaftsl.*, **1923**, *105*, 211.
- 38 J. Malthête, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, *34*, 117.
- 39 I. Jauslin, *thèse de doctorat, Université de Neuchâtel*, **1996**.
- 40 R. Deschenaux, J. W. Goodby, *Ferrocenes, Eds. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim*, **1995**, chap. 9.
- 41 R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, J. Santiago, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 865.
- 42 M. J. Cook, G. Cooke, A. Jafari-Fini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1715.
- 43 C. Dennis Hall, *Ferrocenes, Eds. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim*, **1995**, chap. 6.
- 44 P. D. Beer, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 607.
- 45 T. E. Edmonds, *Chemical Sensors (Ed. T.E. Edmonds)*, Blackie, Glasgow and London, **1988**, 8.

Bibliographie

- 46 R. L. Bruening, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, *Cation Binding by Macrocycles (Eds. Y. Inoue, G. W. Gokel) Marcel Dekker, New York, 1990.*
- 47 A. E. Kaifer, S. Mendoza, *Redox-switchable receptors, Compr. Supramolec. Chem., 1996, 19, 701.*
- 48 P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, *Chem. Commun., 1996, 1831.*
- 49 P. D. Beer, J. E. Nation, S. L. W. McWhinnie, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, M. I. Ogden, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1991, 2485.*
- 50 L. Ziminsky, J. Malthête, *J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, 1495.*
- 51 P. Jacq, J. Malthête, *Liq. Cryst., 1996, 21, 291.*
- 52 M. Ghedini, D. Pucci, E. Cesarotti, P. Antogniazza, O. Francescangeli, R. Bartolino, *Chem. Mater., 1993, 5, 883.*
- 53 N. Nakamura, T. Hanasaki, H. Onoi, T. Oida, *Chemistry Express, 1993, 8, 467.*
- 54 C. Imrie, Ch. Loubser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 2159.*
- 55 J. Santiago, *thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1994.*
- 56 J.C. Bhatt, *thèse de doctorat, Oklahoma University, 1991.*
- 57 F.W. Knobloch, W.H. Rauscher, *J. Polym.Sci., 1961, 54, 651.*
- 58 A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett., 1978, 46, 4475.*
- 59 R. Deschenaux, M. Rama, J. Santiago, *Tetrahedron Lett., 1993, 34, 3293.*
- 60 M. Zhao, W. T. Ford, S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskij, P. A. Heiney, *Liq. Crystals, 1994, 16, 583.*
- 61 H. Gasparoux, F. Hardouin, C. Destrade, H.T. Nguyen, *New J. Chem., 1992, 16, 295.*
- 62 J.-L. Marendaz, *thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1992.*
- 63 Th. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta, 1996, 79, 736.*
- 64 G. J. Kubas, *Inorg. Synth., 1979, 19, 90.*
- 65 A. Urfer, Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta, 1994, 77, 23.*
- 66 M. Ciampoli, L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Pogi, B. Seghi, F. Zanobini, *Inorg. Chem., 1987, 26, 3527.*
- 67 M. Schweissguth, *thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1997.*
- 68 M. Rosenblum, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 5443.*

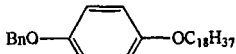
Bibliographie

- 69 K. Schloegl, A. Mohar, M. Peterlik, *Monatsh.*, **1961**, *92*, 921.
- 70 A. N. Nesmeyau, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, A. I. Malkova, A. G. Makarouskaja, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *96*, 275.
- 71 Y. Nagai, J. Hooz, R. A. Benkeser, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1964**, *37*, 53.
- 72 P. Carty, M. F. A. Dove, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *28*, 125.
- 73 M. Hisatome, O. Tachikawa, M. Sasho, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *C17*, 217.
- 74 A. Kasahara, T. Izumi, Y. Yoshida, I. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 1901.
- 75 R. Deschenaux, J. Santiago, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 2169.
- 76 R. Deschenaux, I. Kosztics, B. Nicolet, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 2291.

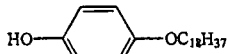
Produits synthétisés

ANNEXES: PRODUITS SYNTHETISES.

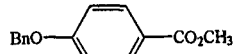
Dérivés organiques:



45



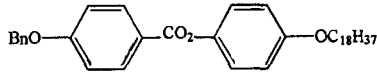
46



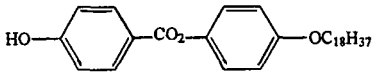
47



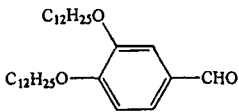
48



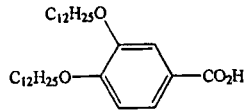
49



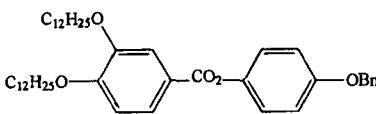
43



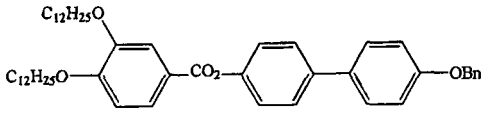
53



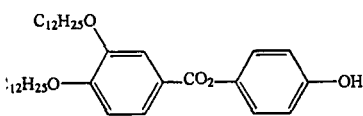
54



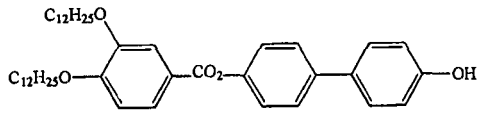
55



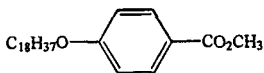
56



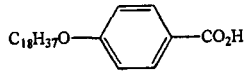
51



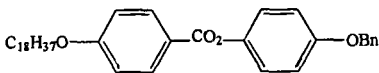
52



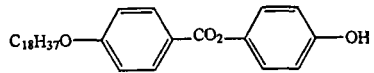
92



93



94



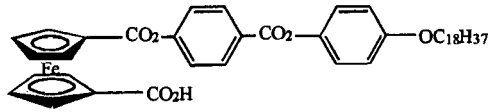
91

Produits synthétisés

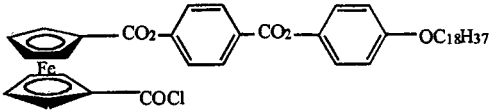
Dérivés du ferrocène:



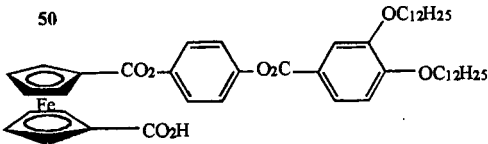
42



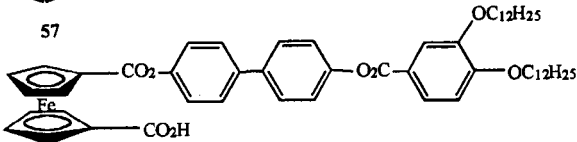
44



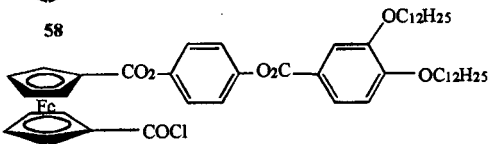
50



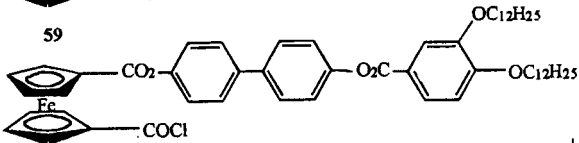
57



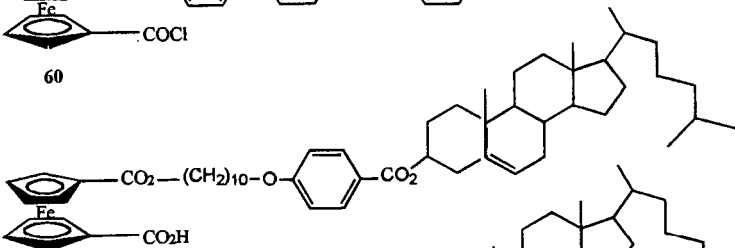
58



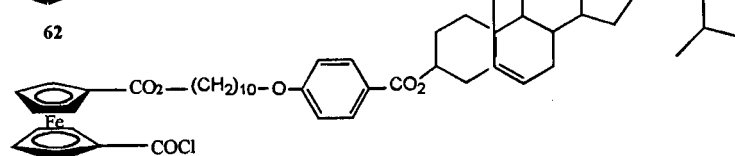
59



60



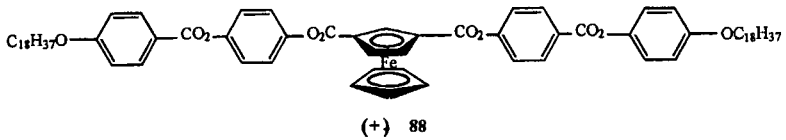
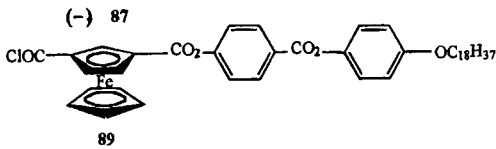
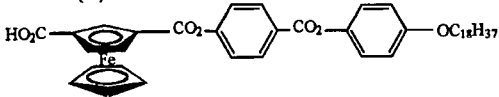
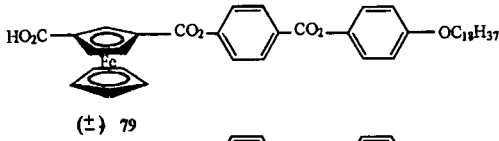
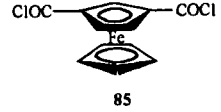
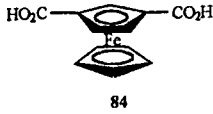
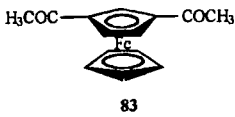
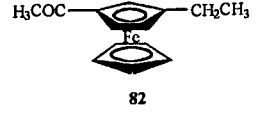
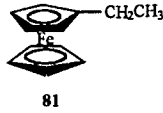
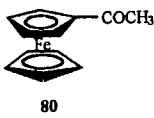
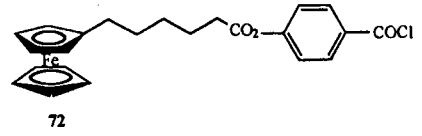
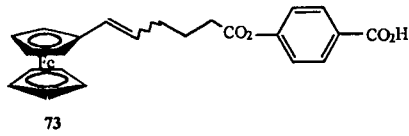
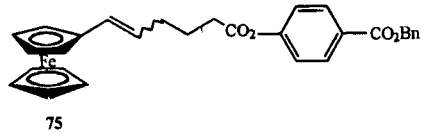
62



63

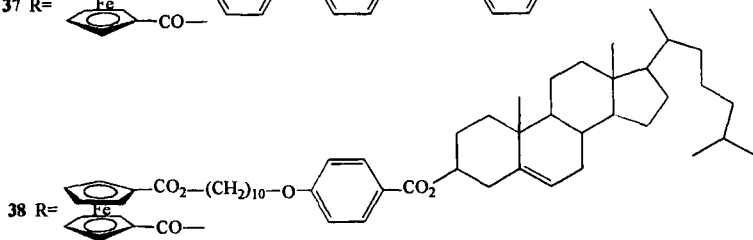
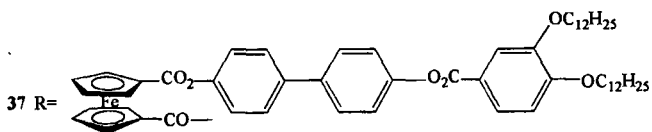
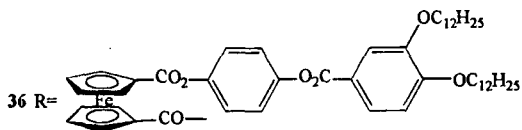
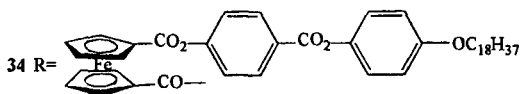
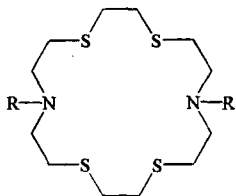
Produits synthétisés

Dérivés du ferrocène (suite):

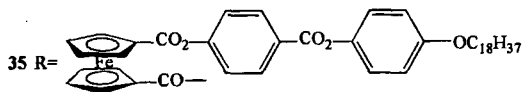
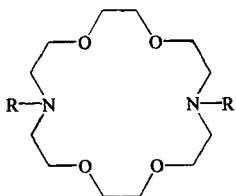


Produits synthésisés

Macrocycles [18]-N₂S₄:

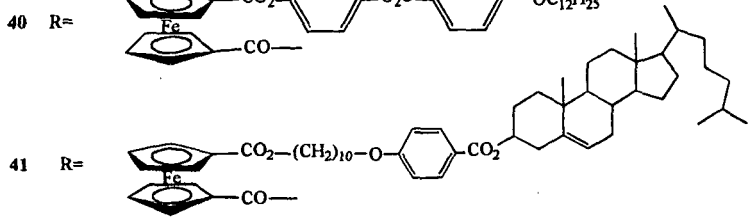
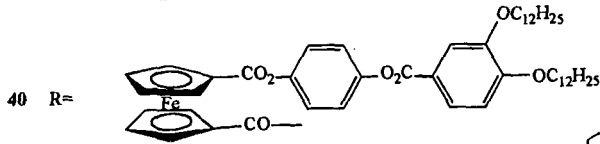
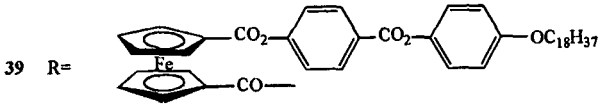
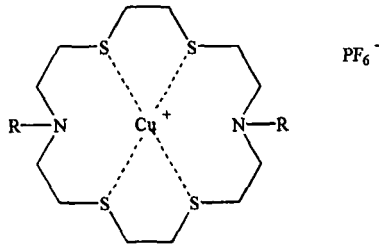


Macrocycles [18]-N₂O₄:

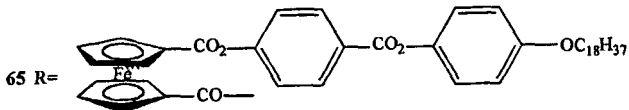
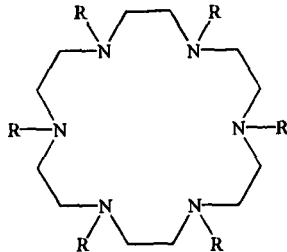


Produits synthétisés

Complexes [18]-N₂S₄:

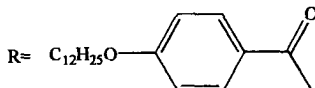
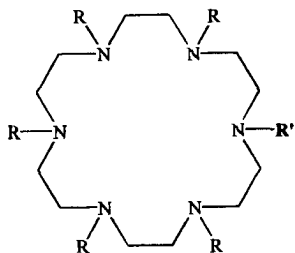
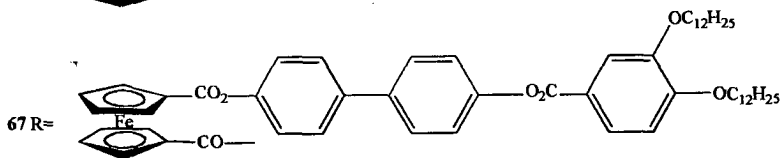
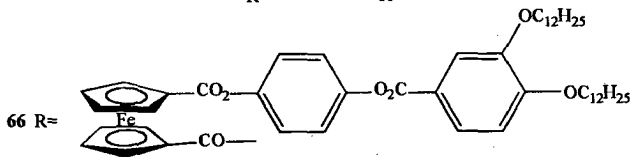
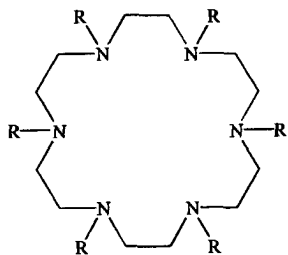


Macrocycles [18]-N₆:

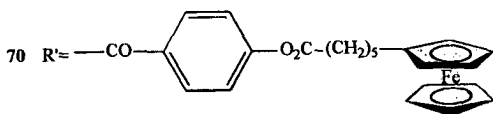
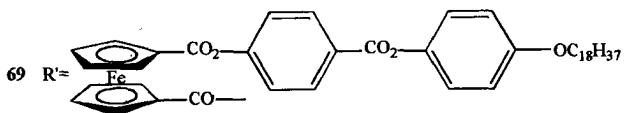


Produits synthétisés

Macrocycles [18]-N₆:



68 R' = H



Dérivés du triphénylène:

